UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 01760514 8

3101
L

Die Lehre

von den

flüssigen Krystallen

und ihre Beziehung zu den Problemen der Biologie.

UNIVERSITÄTS-BIBLIOTHEK

Von

O. Lehmann,

Prof. der Physik an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Mit 572 Abbildungen im Text.

(Sonderabdruck aus den „Ergebnissen der Physiologie von L. Asher und K. Spiro, Band 16, S. 255—509, 1917.)

162883
7.6.21

Wiesbaden.
Verlag von J. F. Bergmann.
1918.

Z. Mz.

Digitized by the Internet Archive
in 2026 with funding from
University of Toronto

https://archive.org/details/dielehrevondenfl00lehm

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
	Einleitung	256
1.	Polymorphe Umwandlung, Schmelzung und Verdampfung	261
2.	Plastische feste Krystalle und erzwungene Homöotropie	264
3.	Schubumwandlung, Verfestigung und Rekrystallisation	268
4.	Die isomorphen und die anomalen Mischkrystalle	270
5.	Die zähflüssigen Krystalle; deren Fächerstruktur	273
6.	Die schleimig-flüssigen Krystalle; Gestaltungskraft	275
7.	Bildung halbisotroper Krystalle durch Zusammenfliessen	283
8.	Anisotropie der Expansivkraft und molekulare Richtkraft	287
9.	Bewegung durch Parallelrichtung beim Zusammenfliessen	292
10.	Durch Anschmiegung erzwungene Halbisotropie	296
11.	Die Aufrichtung flüssiger Krystalle an festen Flächen	299
12.	Anschmiegung flüssiger Krystalle an Tropfen und Blasen	302
13.	Einfache und doppelte konische Strukturstörungen	304
14.	Systeme konischer Störungen, Polygonsysteme	310
15.	Erzwungen-homogene schleimig-flüssige Krystalle	317
16.	Glatte und kettenförmige ölige Streifen; Perlen	322
17.	Zwillinge flüssiger Krystalle und Umklappen	329
18.	Biegung, Drillung und Knickung flüssiger Krystalle	333
19.	Erzwungene Homöotropie, homogene Netze	337
20.	Flüssige Mischkrystalle, künstliche Färbung, Diffusion	339
21.	Innere Lösung und Schmelzung, Überkühlung	342
22.	Polymorphie und Schraubenstruktur bei flüssigen Krystallen	346
23.	Heterotropie, Zirkularpolarisation, Schillerfarben	349
24.	Gleichgewichtsänderung durch Zusätze, farbige Höfe	354
25.	Erzwungen homogene tropfbar-flüssige Krystalle	356
26.	Verdrehung homogener flüssig-krystallinischer Schichten	359
27.	Verdrehung infolge von Orientierung durch feste Flächen	364
28.	Erzeugung von Halbisotropie durch Adsorption	367
29.	Einwirkung des Magnetismus auf homogene Schichten	370
30.	Spurlinien, Spurflächen und Spurgebiete	371
31.	Das Selbstreinigungsvermögen tropfbar-flüssiger Krystalle	378
32.	Ganze und halbe Fäden, Kern- und Konvergenzhöfe	380
33.	Tropfbar-flüssig-krystallinische Lösungen, Überkühlung	394
34.	Drehung der Polarisationsebene und der Absorptionsrichtung	397
35.	Symmetrische Krystalltropfen mit Zwillingsebene	409

Seite
36. Krystalltropfen mit schwacher Verdrehung 417
37. Dünn gepresste Mischkrystalltropfen, gestörte Schichten 425
38. Künstliche Färbung und Verminderung der Richtkraft 433
39. Wirbelbewegung in Krystalltropfen und an Luftblasen 434
40. Scheinbare Rotation der Tropfen und deren Beeinflussung 437
41. Brennlinien an Grenzflächen infolge Temperaturdifferenz 439
42. Wirkung von Magnetismus auf Krystalltropfen 442
43. Krystalltropfen mit starker Verdrehung, Schraffierung 450
44. Wirbelbewegung in stark verdrehten Tropfen 459
45. Ellipsoidische Mischkrystalltropfen und deren Zwillinge 466
46. Quellung flüssiger Krystalle; Myelinformen 469
47. Kopulation der Myelinformen, flüssige Sphärokrystalle 485
48. Verdrillung und Schlängelbewegung der Myelinformen 492
49. Selbstteilung und wellenartig fortschreitende Strukturänderung 495
50. Gestalt- und Farbenänderung bei Umwandlung; Saugkraft 497
Schluss 503

Einleitung.

Jedem Organismus kommt „Masse“ zu, die wir mit der Wage bestimmen können[1]). Masselose Gespenster, an welche eine frühere Zeit glaubte, gibt es nicht. Die Masse muss aus verschiedenartigen chemischen Atomen bestehend gedacht werden, aus welchen sie sich bildet und in welche sie unter Zerstörung des Lebens wieder zerlegt werden kann[2]). Vielleicht sind diese Atome nur verschiedenartige Anhäufungen elektrischer und magnetischer Kraftfelder, welche, falls sie sich nicht im Gleichgewicht befinden, als sichtbare oder unsichtbare Strahlung sich im Raume ausbreiten unabhängig von den Atomen oder Elektronen, von welchen sie sich losgelöst haben. Zur Zeit sind die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen[3]). Jedenfalls vermögen die Atome abstossende und anziehende sowie richtende Kräfte aufeinander auszuüben, durch die sie zu Molekülen vereinigt werden und diese Kräfte zeigen Ähnlichkeit mit den Kräften zwischen ruhenden und bewegten Elektronen, die auf deren elektrische und magnetische Kraftfelder zurückzuführen sind. Auch die Moleküle selbst vermögen sich gegenseitig zu beeinflussen, teils infolge ihres Bewegungszustandes, der uns als Wärme

[1]) Über den Begriff „Masse“ siehe O. Lehmann, Nullpunktsenergie und Gravitation, Verh. d. Karlsr. nat. Vereins 26, 129, 1916 und die dort zitierte Literatur.

[2]) Derselbe, Molekularphysik, 2, 340 u. ff. 1888; Flüssige Krystalle und die Theorien des Lebens 2. Aufl. 1908, 8; Verh. d. Karlsr. nat. Ver. 25, 41, 1913.

[3]) Freie Kraftfelder (z. B. zwei Lichtstrahlen) beeinflussen sich gegenseitig nicht, ebensowenig Elektronen (z. B. Lichtstrahlen und Kathodenstrahlen), wohl aber werden Kathodenstrahlen durch einen Magnetpol abgelenkt und Licht übt eine Druckkraft auf den Spiegel aus, den es trifft, d. h. auf dessen Elektronen. S. a. H. Vaihinger, Die Philosophie des Alsob, 1911.

erscheint, teils infolge von Kräften, die sie aufeinander ausüben, die vielleicht ebenfalls elektrischer und magnetischer Natur sind und den Zusammenhang des ganzen Aggregats bedingen, welches wir einen Körper nennen.

Das Verhalten der Körper ist nun ein wesentlich verschiedenes, je nachdem sie tot oder lebendig sind. Lebende Körper zeigen ein Bestreben zu bestimmten Formen heranzuwachsen und sich zu bewegen, und zwar beides so, wie es für das Wohlbefinden, die Selbsterhaltung oder Fortpflanzung nötig ist. Von selbst drängt sich somit die Frage auf, sind die gestaltenden und bewegenden Kräfte bei lebenden Wesen dieselben molekularen Kräfte, welche auch bei leblosen Stoffen auftreten, sind nur sie vorhanden und wodurch ist in diesem Falle der Unterschied zwischen tot und lebendig bedingt; oder kommt bei Organismen ausser den Molekülen noch ein weiteres Agens in Betracht, welches gestaltend und bewegend wirken oder die Wirkungsweise der Molekularkräfte zu beeinflussen vermag, eine Entelechie (nach Aristoteles), eine Seele (wie es gewöhnlich genannt wird), und wie kann die Wirkungsart dieses Agens genau beschrieben werden? Inwieweit ist es möglich, die Wachstums- und Bewegungsvorgänge bei Organismen durch Verwendung lebloser Stoffe nachzuahmen? Könnte z. B. ein künstlicher Muskelmotor gebaut werden, welcher in gleicher Weise chemische Energie in mechanische umzusetzen imstande wäre, wie der Muskelapparat eines Lebewesens, wenn auch ohne Selbstregulierung wie der letztere?

Da die molekularen Kräfte nach bestimmten Gesetzen wirken, müsste, wenn eine Seele nicht existiert, möglich sein, aus dem gegebenen Zustand eines Systems von Körpern den kommenden oder den vorangegangenen zu berechnen, wenigstens im Prinzip, so wie man aus einer gegebenen Konstellation des Planetensystems Verfinsterungen einzelner Himmelskörper voraus und rückwärts berechnen kann[1]). Die Selbstregulierung aller Funktionen bei Organismen, wie sie zum Genuss des Lebens, zur Selbsterhaltung und zur Fortpflanzung nötig ist, wäre in diesem Fall lediglich eine Folge der Eigenart der physikalischen Gesetze, da jede Willkür ausgeschlossen ist und jedes Geschehen in der Natur sich so vollziehen muss, wie es die Naturgesetze bestimmen. Das Wachstum der Organismen wäre eine Art „Krystallisationsprozess“ (allerdings nicht wie ein solcher reversibel), auch müsste ein Lebewesen durch „Urzeugung“ ebenso von selbst entstehen können wie ein Krystall, entgegen der Erfahrung, dass stets ein „Keim“ nötig ist. Bekanntlich hat bereits Goethe diese Auffassung in der Krystallisation des „Homunkulus“ im II. Teil des Faust verspottet. Es hat auch keinen Sinn, Empfindung, Bewusstsein usw. aus Gesetzen mathematisch ableiten zu wollen,

[1]) Tatsächlich wäre es unmöglich, wegen der ungeheuer grossen Zahl der Atome (selbst in kleinem Raume) und wegen der unendlichen Ausdehnung der Welt, in welcher sich z. B. Strahlung immerfort ausbreitet ohne zurückzukehren.

die sich gar nicht darauf beziehen, sondern auf seelenlose, insbesondere empfindungslose Objekte. Wohl ist geistige Tätigkeit von Umsetzung chemischer Energie in Wärme begleitet, man kann aber nicht von Umwandlung in geistige Energie sprechen, die sich dann ihrerseits in Wärme umwandle. Die Empfindung, die ein Reiz, z. B. die Änderung des chemischen Gleichgewichtes eine bestimmte physikalisch messbare Strahlung (Schall, Licht) hervorbringt, ist auch nicht wie der Reiz in absolutem Masse messbar.

Existiert aber ein seelisches immaterielles Agens, so kann man sich dasselbe entweder als gewissermassen neben der Materie irgendwo im Körper lokalisiert denken, wobei man freilich auf die Schwierigkeit stösst, einen solchen besonderen „Sitz der Seele“ nicht näher ermitteln zu können, oder man kann es als mit aller Materie (eventuell also mit elektrischen und magnetischen Kraftfeldern) verbunden sich vorstellen, etwa in Form von primitiven „Atomseelen“, welche in leblosen Stoffen die physikalischen Kräfte in keiner Weise beeinflussen, weil hierzu eine ganz besondere Art der Verbindung der Atome nötig ist, wie sie nur in der belebten Materie zu finden ist. Zwischen dieser (von E. Haeckel vertretenen) monistischen Auffassungsweise und der ersteren, der dualistischen, nach welcher die Atome keine Seele haben [1]), wird sich vermutlich dadurch eine Entscheidung herbeiführen lassen, dass man untersucht, inwieweit Wachstum und Bewegung bei Organismen als durch rein physikalische Prozesse hervorgerufen nachgewiesen werden können und wo die Grenze ist.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit Formen organisierter Materie zeigen die sogenannten „künstlichen Vegetationen“ [2]), d. h. schlauch-, zellen- und pilzförmigen Niederschlagsmembranen, welche an der Grenze zweier chemisch aufeinander reagierender Flüssigkeiten entstehen. Ihre Form ist natürlich bedingt durch den Verlauf der Stromlinien dieser Flüssigkeiten, der durch äussere Kräfte, insbesondere die Schwere bestimmt wird. Aus diesem Grunde sind sie in Wirklichkeit lebenden Wesen so wenig verwandt, wie etwa künstliche Blumen oder die Werke bildender Künstler. Eine scheinbare Ausnahme bilden die „Myelinformen“, von welchen weiter unten die Rede sein wird, aber nur deshalb, weil sie eben in Wirklichkeit nicht zu diesen Niederschlagsmembranen aus festen Teilchen gehören.

Auch die Zerbrechlichkeit der Niederschlagsgebilde, welche man denselben früher notwendig zuschreiben musste, sofern sie aus Kryställchen bestehen, weil man nur feste, spröde Krystalle kannte, waren ein wesentliches Hindernis sie mit organisierten Gebilden in Beziehung zu bringen. Man musste or-

[1]) Beim Menschen ist nach theologischer Lehre wie bei Pflanzen und Tieren eine teilbare und sterbliche Seele vorhanden, daneben aber waltet (unabhängig davon) der nicht teilbare und nicht sterbliche Geist, die mit Vernunft und freiem Willen begabte Menschenseele.

[2]) Die Literatur hierüber siehe J. Frick-O. Lehmann, Physikalische Technik. 7. Aufl 2, (2) S. 1387 u. ff. 1909. Auch bezüglich der Theorien des Lebens findet man hier Näheres.

ganisierte Membranen als gallertartige oder kolloidale Membranen auffassen (eventuell als schaumartige Gemenge zäher Flüssigkeiten), wofür auch die anscheinend kolloidale Natur des Protoplasmas zu sprechen schien[1]). Damit entfällt aber vollständig die Möglichkeit einer physikalischen Deutung der Wachstums- und Bewegungsvorgänge bei Organismen, für welche doch die Hypothese dienlich sein sollte; denn in kolloidalen Stoffen sind alle Richtungen gleichwertig, die genannten Lebensvorgänge sind aber in strengster Abhängigkeit von der Richtung, sie setzen Anisotropie voraus, wie sie eben nur bei Krystallen zu finden ist. Dazu kommt, dass Kolloide ihren Zustand allmählich ändern, während Organismen mit scharfer Grenze wachsen wie Krystalle. Wie letztere sind die Lebewesen ringsum begrenzte Individuen, ein allmählicher Übergang in eine Flüssigkeit, so wie z. B. ein fester Glasstab ganz allmählich in geschmolzenes Glas übergehen kann, ist undenkbar.

Form und Struktur der Lebewesen sind von den äusseren Umständen unabhängig. Kann auch die Gestaltung der Krystalle durch äussere Vorgänge (z. B. Flüssigkeitsströmungen, Diffusion usw.) beeinflusst werden, so gilt dies doch nicht von ihrer Anisotropie, soweit der Stoff rein bleibt. Es handelt sich bei den Störungen nur um lokale Anhäufungen von Material, die z. B. zur Skelettbildung[2]) führen; das Wesen des Krystalls, welches in der Regelmässigkeit der Anordnung der Moleküle beruht, die in der eigentümlichen von der Kugelform abweichenden Gestalt, die sie bei Ausscheidung aus Lösungen annehmen, in der Anisotropie der meisten, namentlich der optischen Eigenschaften[3]), die besonders durch die Röntgenstrahleninterferenzen[4]) zum Ausdruck kommt, bleibt dabei ungeändert.

Nach der altherkömmlichen, in jedem Lehrbuch der Physik als Axiom eingeführten „Identitätstheorie“ sollten Schmelzen und Erstarren nur „Aggregatzustandsänderungen“ sein, derart, dass die in der Schmelze regellos durcheinander wimmelnden Moleküle bei der Erstarrung zu regelmässigen Raumgittern (Krystallen) gewissermassen einschnappen, weil sie die mit sinkender Temperatur abnehmende Wärmebewegung nicht mehr auseinanderzuhalten vermag. Ebenso wäre die Krystallisation aus Lösungen aufzufassen.

Die anisotrope Struktur des Krystalls sollte somit von der isotropen der Schmelze nur durch die Anordnung der Moleküle verschieden sein, nicht aber durch die Beschaffenheit der Moleküle selbst. „Krystallisiert“ und „fest“ galten deshalb als fast gleichbedeutend, namentlich nachdem die

[1]) Siehe L. Rhumbler, Das Protoplasma als physikalisches System, Wiesbaden 1914.

[2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallogr. **1**, 433, 1877, Molekularphysik **1**, 730, 1888; Flüssige Krystalle 1904, 110.

[3]) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911.

[4]) Derselbe, Verh. d. Karlsr. nat. Ver. **25**, 41, 1912; F. Rinne, Neues Jahrb. f. Mineralogie 1916 (II) 47; Zeitschr. f. anorg. Chem. **96**, 317, 1916; P. Debye und P. Scherrer, Gött. Nachr. 1916; Physik. Zeitschr. **17**, 277, 1916; **18**, 291, 1917.

physikalisch-chemische Phasenlehre dahin geführt hatte, die amorphen Gläser und Harze als sehr zähe überkühlte Flüssigkeiten aufzufassen[1]), und weil die alte Elastizitätstheorie des Lichtes Doppelbrechung, wie sie Krystalle zeigen, bei Flüssigkeiten als ausgeschlossen betrachtete, insofern diesen vollkommene Verschiebungselastizität fehlt.

Die Beobachtungen über die Brownsche Wimmelbewegung standen mit dieser Vorstellungsweise in bester Übereinstimmung, denn sie bewiesen die völlige Regellosigkeit der molekularen Bewegungen in Flüssigkeiten, so dass der Gedanke, es könne trotz dieses Bewegungszustandes, dessen Existenz auch aus den zahlreichen wohlbegründeten Sätzen der Thermodynamik folgt, eine regelmässige Molekularanordnung auch in Flüssigkeiten bestehen, gar nicht aufkommen konnte.

Die Wachstumserscheinungen bei Organismen mit dem Wachstum von Krystallen in Beziehung zu bringen, schien also zunächst völlig aussichtslos, denn die Stoffe, aus welchen Organismen bestehen, sind keineswegs starr und spröde wie Krystalle, ja solche, die (wie das Protoplasma) besonders an den Lebensfunktionen beteiligt sind, wurden öfters geradezu als Flüssigkeiten betrachtet. Hierzu kommt, dass die Kräfte, welche das Krystallwachstum bedingen, lediglich an der Oberfläche wirken, nicht wie die der lebenden Gebilde von innen heraus, und dass die organisierten Stoffe in den Flüssigkeiten, aus welchen sie sich ausscheiden, unlöslich sind, während meinen Beobachtungen zufolge Löslichkeit geradezu Bedingung der Krystallisation (wenigstens der Bildung sichtbarer Krystalle) ist[2]).

Anders lag die Sache, als ich nachgewiesen hatte, dass auch plastische[3]), zäh-flüssige[4]), schleimig-flüssige[5]) und tropfbar-flüssige[6]) Krystalle existieren, bei welchen sich Kräfte zeigen, die von Innen heraus wirken und nicht nur Wachstum, sondern auch Bewegung erzeugen, und dass speziell die flüssigen Krystalle auch in Flüssigkeiten, in welchen sie nicht löslich sind, wachsen können durch Einfliessen neugebildeter Kryställchen, (so wie ein fallender Regentropfen durch das Einfliessen zahlreicher Nebeltröpfchen, mit welchen er zusammenstösst, immer mehr sich vergrössert) oder durch Aufnahme fremder Moleküle durch Diffusion oder durch Umwandlung oder chemische Veränderung einzelner oder aller Moleküle.

Bei der Unvereinbarkeit dieser Ergebnisse mit der allgemein angenommenen

---

[1]) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. II (2) 392, 1897; G. Tammann, Wied. Ann. **62**, 284, 1897; K. Schaum, Lieb. Ann. **300**, 207, 1898 usw.

[2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1**, 433, 1877; Ann. d. Phys. **47**, 832, 1915.

[3]) Derselbe, Zeitschr. f. Kryst. **1**, 110, 1877; Ann. d. Phys. **50**, 576, 1916.

[4]) Derselbe, Zeitschr. f. Kryst. **1**, 120, 492, Anm. 1877; Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911, S. 159.

[5]) Derselbe, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 462, 1889; **18**, 91, 1895; Ann. d. Phys. **48**, 725, 1915.

[6]) Derselbe, Wied. Ann. **40**, 401; **41**, 525, 1890; Ann. d. Phys. **51**, 353, 1916 usw.

Identitätstheorie der Aggregatzustände machte sich natürlich zunächst entschiedener Widerspruch geltend und noch heute pflegen die Lehrbücher die Existenz flüssiger Krystalle zu ignorieren oder nur ganz flüchtig zu erwähnen. Wie sehr dieselbe aber besonders für den Physiologen in Betracht kommt, ist daraus zu ersehen, dass Stoffe, deren flüssig-krystalline Natur ohne weiteres erkannt werden kann (wie Verbindungen der Ölsäure und anderer Fettsäuren, Lecithine, Cholesterin-, Ergosterin, Phytosterin- und Hydrocarotin-Verbindungen, Phrenosin (Cerebrin oder Cerebron), Kerasin (Homocerebrin) usw.), beim Aufbau und bei den Funktionen der lebenden Körper eine grosse Rolle spielen [1]).

Im folgenden sei deshalb zunächst der Weg, auf welchem ich zur Auffindung der flüssigen Krystalle gelangte, näher dargelegt.

1. Polymorphe Umwandlung, Schmelzung und Verdampfung.

Mit Hilfe des „Krystallisationsmikroskops“ [2]), welches ich mir für Zwecke der „Krystallanalyse“ [3]) konstruierte, fand ich, dass Ammoniumnitrat fünf feste Modifikationen besitzt, die bei ganz bestimmten „Umwandlungstemperaturen“ im einen und entgegengesetzten Sinn sich ineinander umwandeln können, ganz ähnlich wie z. B. eine wasserreichere krystallwasserhaltige Substanz bei einer ganz bestimmten Dissoziationstemperatur in wasserärmere und Wasser zerfällt und umgekehrt beim Abkühlen die wasserärmere bei derselben Temperatur unter Wasseraufnahme wieder in die wasserreichere übergeht [4]).

Wäre nun der Identitätstheorie zufolge ein Krystall nur ein Aggregat von Gasmolekülen, das durch Vorhandensein von Verschiebungselastizität ausgezeichnet ist, und demgemäss die polymorphe Umwandlung eine Abänderung der Raumgitteranordnung dieser Gasmoleküle unter Überwindung der Elastizitätsgrenze, so könnten die Umwandlungstemperaturen für Vor- und

[1]) Siehe H. Ambronn, K. Sächs. Ges. d. Wiss. **42**, 425, 1890; H. Griesbach, Arch. f. Physiolog. **50**, 503, 1891; L. Aschoff, Beitr. z. pathol. Anatomie u. allg. Pathologie **47**, 1, 1909; J. Bang, Erg. d. i. Med. u. Kinderheilk. **3**, 447, 1909; R. Kawamura, Die Cholesterinverfettung, Jena 1911; G. G. Chalatow, Frankf. Zeitschr. f. Pathologie **13**, 189, 1913; G. F. Göthlin, K. Svenska Vetenskaps akad. **51**, Nr. 1. 1913; W. Lindemann, Lipoide, Habilit.-Schr. Halle 1915. Das Protagon des Gehirns enthält Phrenosin und Kerasin.

[2]) O. Lehmann, Das Krystallisationsmikroskop, Braunschweig 1910. Es ist ein Polarisationsmikroskop mit Gasflämmchen zum Heizen und Blasröhrchen zum Kühlen der Präparate (Fig. 1), zu beziehen von Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H. und in vollkommener Ausführung von C. Zeiss in Jena.

[3]) Derselbe, Krystallanalyse, Leipzig, W. Engelmann 1891.

[4]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallog. **1**, 97, 1877; Molekularphysik **1** 1888, **2** 1889; Ann. d. Phys. **8**, 908, 1902; Zeitschr. phys. Chem. **71**, 355, 1910; das Krystallisationsmikroskop 1910 S. 20; M. Bellati und R. Romanese, Atti Ist. Ven. (6) **4**, 1895, 1886; W. Schwarz, Gött. Preisschr. 1892; S. Lussana, N. Cim. (4) **1**, 105, 1895; G. Tammann, Wied. Ann. **68**, 640, 1899; B. Gossner, Zeitschr. f. Kryst. **38**, 110, 1904; O. Lehmann, Ann. d. Phys. **21**, 181, 1906; F. Wallerant, Compt. rend. **142**, 217, 1906; U. Behn, Proc. Roy. Soc. **80**, 444, 1908; M. Bellati und L. Finazzi, Atti Ist. Ven. **59**, 1163, 1910; K. Vogt, Phys. Zeitschr. **12**, 1129, 1911.

Rückumwandlung nicht dieselben sein. Die Temperaturänderung müsste jeweils zunächst eine Art molekularer Spannung erzeugen, welche die durch die Umlagerung geweckte elastische Reaktionskraft übertrifft.

So gelangte ich zunächst zu der Ansicht, die Identitätstheorie sei unhaltbar, sie müsse durch die Theorie der molekularen (physikalischen) Isomerie ersetzt werden[1]), d. h. durch die Annahme, eine Änderung der

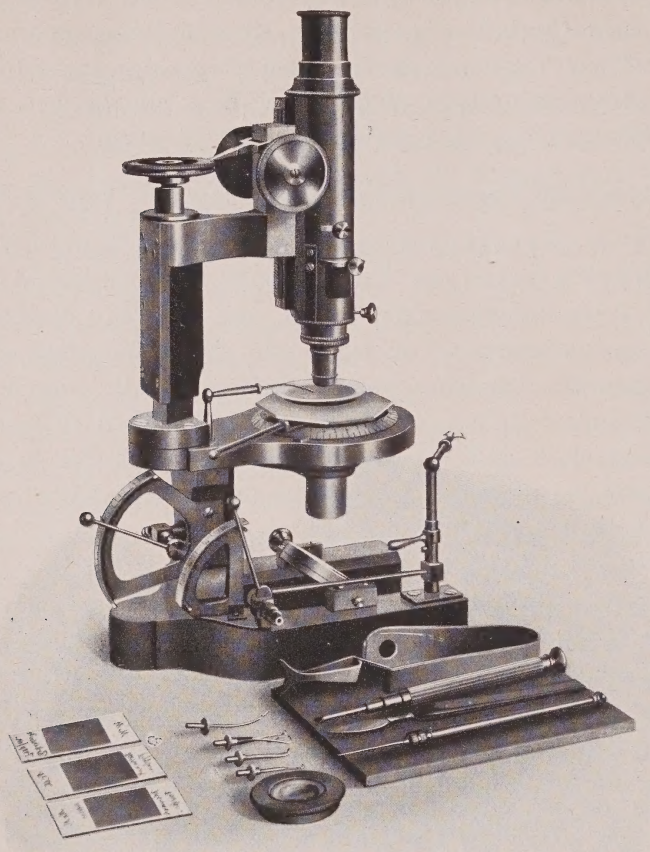


Fig. 1.

Eigenschaften trete nur dann ein, wenn die Moleküle selbst sich ändern, was natürlich auch eine Änderung der Art der Aggregation zufolge hat. Im Gegensatz zur Identitätstheorie fasste ich also die polymorphe Umwandlung nicht als einen physikalischen, sondern als einen chemischen Vorgang auf. Hierdurch war ich aber genötigt weiter anzunehmen, gleiches treffe auch für die flüssige und gasförmige Modifikation, die Schmelze und den Dampf zu,

[1]) Was gewöhnlich übersehen wird, z. B. von H. Diesselhorst und H. Freundlich, Physik. Zeitschr. **16**, 419. 1915.

denn sonst müssten diese für verschiedene polymorphe Modifikationen verschieden sein, was nicht der Fall ist.

Die vom Standpunkt der Identitätstheorie unverständliche Erscheinung der Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren, die sogar mit grosser Kraft erfolgt, obschon infolge der abnehmenden thermischen Bewegung die Moleküle sich nähern müssten, wurde nun verständlich; ebenso die Eigentümlichkeit, dass sich diese Ausdehnung bis zu gewissem Masse schon vor der Erstarrung durch anormale Kontraktion des Wassers geltend macht. Man konnte annehmen, schon vor der Erstarrung bildeten sich in zunehmendem Masse mit sinkender Temperatur Eismoleküle, eine Annahme, die die Identitätstheorie natürlich nicht machen konnte, da sie keinen Unterschied zwischen Wasser- und Eismolekülen kennt.

Die Erstarrungstemperatur erschien nun als Sättigungstemperatur der Lösung von Eis in Wasser; unterkühltes Wasser war eine übersättigte Eislösung und ein amorph (glasig) erstarrter Körper eine Mischung von Flüssigkeitsmolekülen mit viel Molekülen der festen Modifikationen, welches Molekülgemisch sich naturgemäss zu keinem regelmässigen Punktsystem ordnen kann. So erklärte sich auch die Erscheinung, dass amorphe Körper keinen bestimmten Schmelzpunkt haben, dass sie nicht wachsen können wie Krystalle[1]), sowie auch die überaus grosse Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Temperatur und von der Vorgeschichte, da sich eben mit der Temperatur auch das Mengenverhältnis der Moleküle ändert, und zwar (ganz wie bei andern chemischen Gleichgewichten) nicht sofort, sondern mit einer von der Temperatur abhängigen Reaktionsgeschwindigkeit. Dieses Ergebnis fasste ich kurz in die Sätze zusammen:

I. Kein Körper besitzt mehr als eine Krystallform oder, zeigen zwei Körper verschiedene Krystallformen, so sind sie chemisch verschieden, sei es als atomistische oder molekulare Verbindungen. Eine bestimmte Art von Molekülen kann nur ein einziges Raumgitter bilden, die Identitätstheorie der Polymorphie ist somit unrichtig.

II. Eine bestimmte Art von Molekülen, welche ein Raumgitter zu bilden vermag, kann sich nicht auch unregelmässig zu einem festen Körper zusammenlagern. Demgemäss ist auch die Identitätstheorie der Amorphie unrichtig.

III. Polymorphe Modifikationen sind immer chemisch (als Molekularverbindungen) verschieden.

IV. Amorphe Modifikationen sind stets Gemische mehrerer Molekülarten.

V. Kein Körper besitzt mehr als einen Aggregatzustand; die sogenannten drei Aggregatzustände eines Körpers sind tatsächlich drei

[1]) Vgl. auch O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallogr. 18, 457, 1890.

chemisch verschiedene Körper, wenn auch nicht von der Ordnung der atomistisch, sondern der molekular Isomeren[1]).

Nach neueren Untersuchungen besteht allerdings kein scharfer Unterschied zwischen atomistischen und molekularen Verbindungen[2]), doch ist der Chemiker genötigt, an demselben festzuhalten, um die Theorie nicht allzu kompliziert zu gestalten.

Auch nach der neuen „Atomgruppierungstheorie“[3]), welche sich aber mit der Existenz flüssiger Krystalle nicht in Einklang bringen lässt[4]), wäre jeder Krystall gewissermassen ein einziges grosses Molekül, somit polymorphe Modifikationen also jedenfalls chemisch verschieden. Ebenso nach der Theorie von A. Smits[5]), nach welcher jede Phase komplex ist, d. h. mindestens zwei Molekülarten enthält, die in innerem Gleichgewicht sich befinden[6]).

2. Plastische feste Krystalle und erzwungene Homöotropie.

Ein amorpher Körper wird als fest oder flüssig bezeichnet, je nachdem er eine Elastizitätsgrenze besitzt oder nicht. Als Mass der Elastizitätsgrenze ist die grösste Kraft zu betrachten, welche keine bleibende mit der Dauer der Kraftwirkung zunehmende Deformation hervorbringt. Deformationen sind Dehnungen, Stauchungen, Verdrillungen und Scherungen. Die beiden ersten können als Spezialfälle von Verdrillungen angesehen werden[7]),

[1]) O. Lehmann, Molekularphysik **2**, 413, 444, 1889.

[2]) Über die Verwandtschaft von Atom- und Molekülverbindungen siehe A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl. 1913.

[3]) W. H. und W. L. Bragg, Zeitschr. anorg. Chem. **90**, 153, 1914; P. Groth, Zeitschr. f. Krystallogr. **54**, 65, 1914; W. L. Bragg, X-rays and crystal structure 1915; P. Niggli, K. Sächs. Ges. d. Wiss. 1915, (6); M. Born, Dynamik d. Raumgitter Leipzig, 1915; F. Rinne, Zeitschr. f. anorg. Chem. **96**, 317, 1916; Neues Jahrb. f. Mineral. 1916 (2) S. 47; W. Voigt, Phys. Zeitschr. **17**, 161, 1916.

[4]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **47**, 831, 1915. In der Nähe des absoluten Nullpunkts mögen sich die Krystallmoleküle so weit genähert haben, dass die molekularen Kräfte in atomistische übergehen und die Zugehörigkeit der Atome zu einem bestimmten Molekül nicht mehr erkannt werden kann. In diesem Spezialfall würde somit meine Theorie der molekularen Isomerie mit der Atomgruppierungstheorie zusammenfallen; bei höheren Temperaturen nur dann, wenn man den ganzen Krystall als ein Molekül betrachtet und die polymorphen Modifikationen als chemisch metamere Stoffe, was aber mit der Tatsache, dass Raumgitteränderungen nicht wie in diesem Falle nötig wäre, Änderungen des chemischen Verhaltens bedingen, unvereinbar erscheint, auch aus der Wertigkeitslehre nicht abzuleiten ist.

[5]) Siehe A. Smits u. S. C. Bokhorst, Zeitschr. f. phys. Chem. **91**, 249, 1916.

[6]) In einem Spezialfall stimmt diese mit meiner Theorie überein, weil nach letzterer der Umwandlungsvorgang als „Krystallisation“ der neuen Modifikation aus der Lösung in der alten zu betrachten ist, wobei freilich bei Umwandlungen fester Krystalle die Löslichkeit als eine nur geringe anzunehmen ist, da sonst starke Beeinträchtigungen der Wachstumsfähigkeit oder Übergang in den amorphen Zustand zu erwarten wäre. Vgl. mein Buch, Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911, 150, 249 u. Ann. d. Phys. **50**, 572, 1916. Nach R. Schenck, Krystallinische Flüssigkeiten usw. 1905, 112 sollen die polymorphen Modifikationen von Metallen alle einatomig sein, weil die Molekulargewichtsbestimmungen dies ergeben, was ich nicht für richtig halte (Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 368, 1910). Neuere Theorien von Einstein, Planck, Nernst, Born usw. machen die gleiche Annahme.

[7]) O. Lehmann, Verh. d. D. phys. Ges. **16**, 447 Fig. 3, 1914.

die Verdrillung als ein System von Scherungen [1]). Die bequemste Methode ist deshalb die Beobachtung der Verzerrung eines Netzes, welches auf eine auf Quecksilber schwimmende Platte aufgezeichnet wurde, bei Verdrillung derselben, insofern sich bei langandauernder Kraftwirkung die Stelle, wo die Kraft die Elastizitätsgrenze überschreitet, durch eine immer deutlicher hervortretende Knickung der gezeichneten Linien kundgeben müsste [2]), (Fig. 2) vorausgesetzt, dass die scherenden Kräfte keine Änderung der Moleküle bedingen, worüber erst wenige Versuche vorliegen [3]).

Wahre Plastizität von Krystallen, d. h. mit der Zeit fortschreitendes Fliessen unter Störung der Raumgitteranordnung der Moleküle (ohne Änderung der letzteren), hielt man früher für ausgeschlossen, da der als Axiom betrachteten Identitätstheorie gemäss die Raumgitterstörung notwendig zu fortschreitender Änderung der Eigenschaften wie z. B. des Schmelzpunktes und der Löslichkeit führen sollte [4]) und schliesslich gar zum Übergang in die angeblich aus völlig ungeordneten gleichartigen Molekülen bestehende amorphe Modifikation, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt, und, wie die Unfähigkeit zu wachsen beweist, auch keine reversible Löslichkeit. Man wird vergeblich ein Stück amorphen Zuckers in einer Zuckerlösung zum Weiterwachsen zu bringen versuchen wie einen Kristall und wird auch keinen scharfen Schmelzpunkt feststellen können. Ein ausgeschmiedeter Krystall hat aber ungeänderte Löslichkeit und Schmelzbarkeit. Die Plastizität mancher Krystalle, z. B. solcher von Gold oder Silber oder die des Gletschereises suchte man deshalb als scheinbare Plastizität zu deuten, entweder indem man annahm, es handle sich um fortgesetzte Zertrümmerung und Wiederverschweissung der Bruchstücke, deren jedes Raumgitterstruktur behält oder um Parallelverschiebung einzelner seiner Teile gegen andere (Translation) längs Gleitflächen, wobei das Raumgitter natürlich gleichfalls ungeändert bliebe [5]).

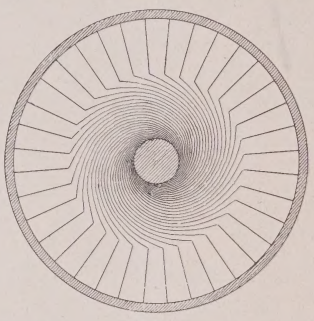


Fig. 2.

Bei meiner Untersuchung der Umwandlungsvorgänge des Ammoniumnitrats [6]) fanden sich nun aber plastische Krystalle, bei welchen zweifellos eine Störung des Raumgitters eintritt, und zwar ohne dass der Schmelzpunkt oder die Löslichkeit sich im geringsten änderten. Die gewöhn-

[1]) J. Frick-O. Lehmann, Phys. Technik **2** (2) 1315, 1909.

[2]) O. Lehmann, Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 413, 1913.

[3]) Derselbe, Ann. d. Phys. **50**, 569, 591, 1916.

[4]) Elastische Deformation ist auch nicht ohne Raumgitterstörung denkbar, doch ist sie bei der Sprödigkeit der Krystalle nur minimal, somit kann auch keine merkliche Änderung der Eigenschaften damit verbunden sein.

[5]) Derselbe, Ann. d. Phys. **50**, 555, 1916. Siehe auch P. Czermak, Phys. Zeitschr. **17**, 405, 556, 1916; K. E. F. Schmidt, ebenda, **17**, 554, 1916.

[6]) Derselbe, Zeitschr. f. Krystallogr. **1**, 110, 1877.

lichen Krystalle des Ammoniumnitrats gehören dem rhombischen System an, werden also beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols wie andere doppeltbrechende Krystalle viermal hell und dunkel (Fig. 3), letzteres dann, wenn ihre Kanten oder Diagonalen den Nicoldiagonalen (bei Polarisationsprismen mit rechteckigem Querschnitt deren Seiten) parallel sind, was auch so ausgesprochen wird, die „Auslöschungsrichtungen" seien den Kanten (Diagonalen) parallel. Durch Stauchen oder Strecken wird die Lage der Auslöschungsrichtungen nicht geändert. Beim Biegen eines Prismas tritt auf der konvexen Seite

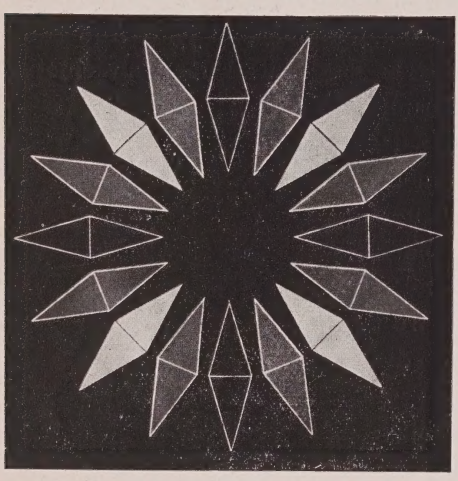


Fig. 3.

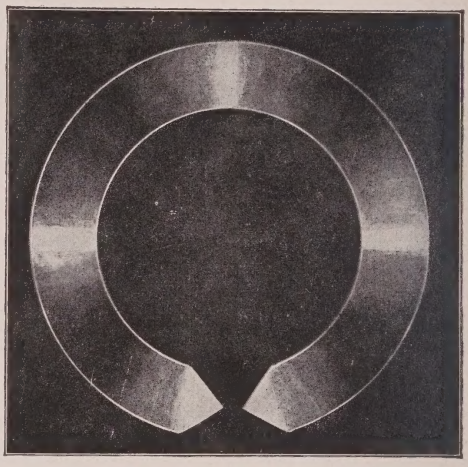


Fig. 4.

Dehnung, auf der konkaven Stauchung ein. Nach der Biegung sind also die Auslöschungsrichtungen wieder den Kanten parallel, obschon diese nunmehr gebogen sind. Ein zu einem Ring zusammengebogener prismatischer Krystall würde zwischen gekreuzten Nicols vier um 90° auseinander liegende dunkle Stellen in der Richtung der Nicoldiagonalen zeigen und dazwischen hell sein (Fig. 4). Fig. 5 stellt die Lage der ursprünglich den Kanten parallelen Auslöschungsrichtungen nach Zerrung durch Pressen zwischen zwei Zahnstangen dar, wobei infolge der Dehnung der Verlauf nicht mehr mit dem der Kanten übereinstimmt.

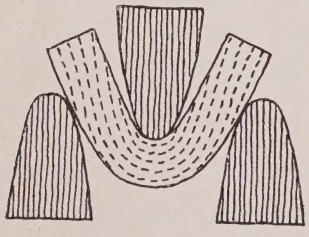


Fig. 5.

Dreht man einen prismatischen Krystall (z. B. von Paraazoxyphenetol), welcher weiss-gelb dichroitisch ist, im polarisierten Lichte (also bei Verwendung eines einzigen Nicolschen Prismas um die Mitte des Gesichtsfeldes, so zeigt er in zwei zueinander gekreuzten Stellungen verschiedene Farbe, nämlich weiss und gelb, wie Fig. 6 andeutet. Ein zu einem Ring gebogener Krystall würde also, wenn er herstellbar wäre, was bei dieser Substanz unter gewöhnlichen

Umständen nicht zutrifft, zwei gelbe und zwei weisse Quadranten aufweisen. Auch die Änderung des Dichroismus, d. h. der Richtung stärkster Lichtabsorption, ist somit geeignet, Aufschluss über die Strukturänderung plastischer Krystalle zu geben.

Durch Auswalzen eines Ammoniumnitratkrystalls mit einer Blechwalzmaschine oder durch Ausschmieden auf dem Amboss zu einem sehr dünnen Blatt erhält man ein mosaikartiges Aggregat verschieden orientierter Trümmer, welche so verbogen sind, dass sie sich dicht aneinander anschliessen, wie Fig. 7

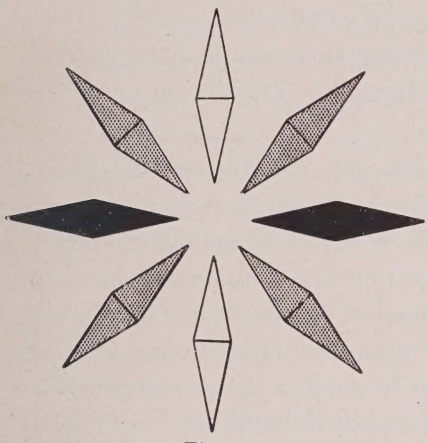


Fig. 6.

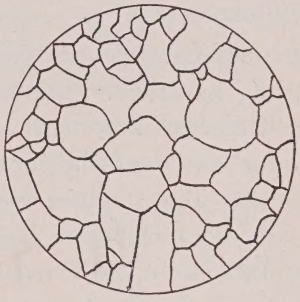


Fig. 7.

zeigt. Gleichorientierte Trümmer verschweissen wieder zu einheitlichen grösseren Stücken, so dass also selbst durch lange fortgesetzte Deformation nicht (wie man früher glaubte) ein regelloses Molekularaggregat entsteht.

Bei solchen weitergehenden Deformationen tritt also nicht nur eine Störung des Raumgitters unter Erhaltung des Parallelismus der Moleküle ein, es wird vielmehr auch die Richtung der Moleküle beeinflusst, wie sich durch völlige Änderung der Auslöschungsrichtungen kundgibt.

Beim Durchtreiben von Kampferkrystallen durch eine Stahlkapillare von 0,2 mm lichter Weite erhielt ich einen fast durchsichtigen gut zusammenhängenden Faden, bestehend aus kleinen Krystalltäfelchen, die sich

Fig. 8.

an die Rohrwandung angeschmiegt hatten, also in konzentrischen Kreisen um die Achse des Fadens gruppiert waren. Wurde in gleicher Weise ein Faden von saurem Ammoniumoleat erzeugt, so lagen die Auslöschungen überall annähernd unter 45° gegen die Achse (Fig. 8). Auch beim Eintreiben von Stempeln in gegossene also aus Krystallen bestehende Metallklötze konnte ich Anomalien des Fliessens feststellen, die wohl darauf beruhen, dass sich die Moleküle in die Richtung geringsten Widerstandes begeben[1]), eine Erscheinung, die ich zuerst bei Schmierseife beobachtet und als „erzwungene Homöo-

[1]) O. Lehmann, Phys. Zeitschr. 8, 386, 1907; Ann. d. Phys. 50, 588, 1916

tropie" bezeichnet hatte. Sie ist vermutlich die Ursache, dass Wachs, Talg usw. durch Kneten weicher werden, krystallinische Metalle durch Schmieden ihre Sprödigkeit verlieren. Schon durch Polieren erfahren die Metalle in einer dünnen Oberflächenschicht eine durchgreifende Änderung ihrer Molekularstruktur, wie durch Ätzung nachgewiesen werden kann[1]), was nach meiner Auffassung als erzwungene Homöotropie zu deuten ist[2]). Für das Polieren von Glas dürfte gleiches gelten.

Bei anderen Stoffen können ähnliche Wirkungen durch Verstreichen auf einer Glasplatte (etwa mittelst eines Polierstahls) erhalten werden. Beispielsweise erhielt ich so fast einheitlich auslöschende zusammenhängende durchsichtige Schichten von Palmitinsäure, Myricin, Tripalmitin und saurem Ammoniumoleat[3]).

In den Lehrbüchern der Physik findet man verschiedene Angaben über Erzeugung künstlicher Doppelbrechung durch Druck, z. B. bei Glyzerinseife. Nähere Untersuchung lehrt, dass auch diese Stoffe krystallinisch und schon von Natur aus doppelbrechend sind, dass nur die Strukturänderung infolge des Druckes die Doppelbrechung beeinflusst. Während bei elastischer Deformation die molekulare Richtkraft die gestörte Raumgitterstruktur wieder herzustellen strebt, ist bei den plastischen Krystallen die erzwungene Homöotropie die einzige Äusserung der molekularen Richtkraft. Ein plastisch deformierter Krystall behält trotz der thermischen Bewegung der Moleküle die ihm aufgezwungene Struktur beliebig lange Zeit.

Von manchen wird dies allerdings nicht anerkannt, sie glauben mindestens bei erhöhter Temperatur könne von selbst Wiederherstellung der Raumgitterstruktur eintreten, sog. Rekrystallisation, ja H. Ambronn[4]) hält sogar bei amorphen und gallertartigen Körpern eine allmähliche selbsttätige Herstellung anisotroper Struktur (verschieden von Entglasung) für möglich.

3. Schubumwandlung, Verfestigung und Rekrystallisation.

Bei Metallen beobachtet man vielfach, dass die plastische Deformation mit Erhöhung der Festigkeit verbunden ist, während die einfache Deformation, insofern sie die parallele Orientierung der Moleküle stört und damit nach Hagenbachs Entdeckung[5]) die Kohäsion vermindert oder durch erzwungene Homöotropie (d. h. Verdrehung der Moleküle in die Richtung

[1]) J. Czochralski, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. 8, 2, 15, 1916.

[2]) O. Lehmann, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. 6, 234, 1914.

[3]) Wahrscheinlich liegt eine ähnliche Wirkung vor bei den Versuchen von D. Brewster, Trans. Roy. Soc. Edinb. 20, 535, 1853; W. Haidinger, Wien. Ber. 1859, 183 und M. v. Seherr-Thoss, Wied. Ann. 7, 270, 1879. Vermutlich entsteht eine halbisotrope Struktur (siehe weiter unten).

[4]) H. Ambronn, Kolloid-Zeitschr. 20, 185, 1917.

[5]) E. Hagenbach, Verh. d. naturf. Ges. Basel 8, 821, 1879.

geringsten Widerstandes) umgekehrt eine Erniedrigung der Festigkeit herbeiführen müsste.

Ich vermute, dass die beobachtete Festigkeitserhöhung Folge von „partieller Schubumwandlung“ ist.

Dass polymorphe Umwandlung schon durch allseitigen Druck hervorgebracht werden kann, ist eine längst bekannte Erscheinung. Beispielsweise kann Eis sogar weit unter 0° durch hinreichend starken Druck verflüssigt werden. Dass aber unter Umständen lediglich durch Schubkräfte Umwandlung herbeigeführt wird, geht aus Beobachtungen von Förstner[1]) hervor, sowie solchen, die von mir selbst bei Protokatechusäure, Chinondihydroparadikarbonsäureester und insbesondere Paraazophenetol gemacht wurden[2]). In diesen Fällen handelt es sich allerdings um totale Umwandlung, d. h. Umänderung sämtlicher Moleküle in solche der neuen Modifikation. Bereits bei Paraazophenetol, dessen Krystalle sich durch die Umwandlung schief ziehen (Fig. 9a, b, c), machte ich aber die Beobachtung, dass die Grenze zwischen beiden Modifikationen nicht immer scharf ist, sondern allmähliche Krümmung eintritt, wie Fig. 9c andeutet, was man, insofern gleichzeitig eine Streifung parallel der Grenze beider Modifikationen auftritt, so deuten kann, dass sich abwechselnd Lamellen der einen und anderen Modifikation in regelmässiger gegenseitiger Orientierung bilden oder, insofern eine Streifung ausbleibt, als regelmässig orientierte Einlagerung von Molekülen der neuen Modifikationen in steigender Menge gegen das schief gezogene Ende hin.

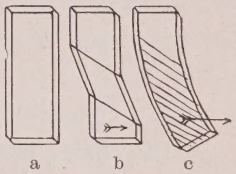


Fig. 9.

Bekanntlich kann oft durch Einmischung fremder Moleküle die Festigkeit eines Stoffes ausserordentlich erhöht werden, wie die verschiedenen Stahlsorten, die harten Kupferlegierungen, Hartblei usw. beweisen. So erscheint denn auch ganz natürlich, dass durch solche partielle Schubumwandlung, d. h. durch Umwandlung einzelner Moleküle während des Fliessens, eine Verfestigung der Substanz eintritt. Von besonderem Interesse in dieser Hinsicht sind die Beobachtungen von W. Voigt an klaren Steinsalzkrystallen[3]), bei welchen doppelbrechende Lamellen durch Druck erzeugt werden (die jedenfalls aus einer andern Modifikation bestehen), womit Verfestigung ganz ähnlich wie bei Metallen verbunden ist. Diese erklärt sich nicht, wenn man mit E. Reusch[4]) lediglich Translation annimmt, welche Moleküle und Raumgitter, somit auch die Eigenschaften ungeändert lässt, wohl aber durch die Annahme partieller Schubumwandlung. Solche steht freilich nicht im Einklang mit der Lehre

[1]) H. Förstner, Zeitschr. f. Kryst. **9**, 348, 1884.
[2]) O. Lehmann, Wied. Ann. **25**, 173, 1885; Ann. d. Phys. **21**, 381, 1906.
[3]) W. Voigt, Diss. Königsberg 1874, S. VII u. 39.
[4]) E. Reusch, Pogg. Ann. **132**, 442, 1867.

vom Isomorphismus, wohl aber mit meinen Ergebnissen über Mischkrystallbildung, die im folgenden Kapitel besprochen werden[1]).

Im allgemeinen wird die Deformation mit erzwungener Homöotropie (I. Art) verbunden sein, welche die Festigkeit vermindert. Tritt nun aber gleichzeitig partielle Schubumwandlung ein, so kann die Wirkung gerade die umgekehrte sein, d. h. die Festigkeit erhöht werden. Diesen Vorgang nannte ich „erzwungene Homöotropie II. Art“[2]).

E. Cohen[3]) hat sogar gefunden, dass bearbeitetes und dadurch labil gewordenes Zinn, durch Impfung mit gewöhnlichem Zinn in die stabile Modifikation übergeht (krystallinisch und brüchig wird), was er „Forcierkrankheit“ nennt. Von anderer Seite wird aber bestritten, dass Umwandlung vorliege.

Auch von selbst kann die Umwandlung, die von Metallographen als „Einformung“ oder „Rekrystallisation“ bezeichnet wird[4]), bei Zinn und Blei schon bei Zimmertemperatur sich vollziehen[5]). Bekannt ist das allmähliche Aufreissen von stark forciertem Messing[6]). Bei Kupfer erfolgt Rekrystallisation bei Erwärmung über 500°[7]), bei Eisen über 650°[8]), allgemein bei Erhitzung über die sogenannte Rekrystallisationstemperatur.

4. Die isomorphen und die anomalen Mischkrystalle.

Die eben besprochene Annahme der partiellen polymorphen Umwandlung durch Schubkräfte befindet sich nicht in Einklang mit der Identitätstheorie der Aggregatzustände und Modifikationen, nicht nur weil nach dieser eine Änderung der Moleküle nicht eintritt, sondern weil aus ihr weiter die Theorie des Isomorphismus folgt, welche Einlagerung fremder Moleküle in das Raumgitter eines Krystalls nicht zulässt. Dass doch unter Umständen sich Mischkrystalle bilden, wie z. B. zwischen gewöhnlichem Alaun und Chromalaun, erklärte man durch Einlagerung in die Moleküle, was freilich des beliebigen Mischungsverhältnisses wegen nur möglich ist unter Annahme der Riesenmoleküle der neueren Atomgruppierungstheorie[9]), gemäss welcher der ganze Krystall ein einziges grosses Molekül darstellen soll,

---

[1]) Bei Umwandlung durch allseitigen Druck, wie sie z. B. bei Jodsilber und Eis eintritt, findet ebenfalls nicht gleichzeitige Umwandlung aller Moleküle statt, sondern Auskrystallisation der einen Modifikation aus der andern, was Lösung in derselben voraussetzt (O. L. Ann. d. Phys. **47**, 832, 1915).

[2]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **50**, 573, 1916.

[3]) E. Cohen, Zeitschr. phys. Chem. **71**, 304, 1910 und zahlreiche Arbeiten über Polymorphie der Metalle 1915.

[4]) W. Guertler, Metallographie, Berlin 1912, S. 161.

[5]) J. A. Ewing u. W. Rosenhain, Phil. Trans. **193**, 353, 1899; **195**, 279, 1900.

[6]) Vgl. auch W. Lorenz in O. L., Physik. Zeitschr. **8**, 389, 1907.

[7]) E. Heyn, Zeitschr. d. Ver. D. Ing. **2**, 1119, 1902.

[8]) A. Martens-Heyn, Materialienkunde II A, 213, 1912.

[9]) F. Rinne, N. Jahrb. f. Mineralog. 1916 (2) S. 99.

was sich aber mit der Existenz flüssiger und plastischer fester Krystalle nicht verträgt[1]).

Mittelst meines Krystallisationsmikroskops[2]) habe ich die Mischkrystallbildung sehr eingehend studiert bei Ammoniumnitrat und andern Nitraten, sowie bei Ammoniumchlorid (Salmiak) und andern Chloriden usw. Entgegen der Theorie hat sich ergeben, dass isomorphe, d. h. in gleicher Form krystallisierende chemisch analog zusammengesetzte Stoffe, durchaus nicht immer Mischkrystalle bilden oder wenigstens nur in beschränktem Verhältnis, d. h. dass die Mischungsreihe keine vollständige ist, sondern eine Mischungslücke bleibt; dass andererseits auch Stoffe von ganz verschiedener Krystallform auch chemischer Zusammensetzung, wenn auch meist nur in sehr beschränktem Verhältnis, zu Mischkrystallen sich vereinigen können, die ebenso homogen erscheinen wie die Lösungen fester oder flüssiger Stoffe in Flüssigkeiten, obschon sie nicht wie solche durch Eindiffundieren des gelösten Körpers entstehen, sondern durch Adsorption und somit den Schichtkrystallen verwandt sind, die sich durch regelmässig orientierte Anlagerung der einen Krystallart an die andere bilden[3]).

Da die neue Beobachtung vom Standpunkt der Identitätstheorie nicht zu erklären war, nannte Retgers[4]) die von mir gefundenen Mischkrystalle „anomale“ im Gegensatz zu den „isomorphen“, welche Unterscheidung insofern unberechtigt erscheint, als ein wesentlicher Unterschied nicht vorhanden ist und eine scharfe Grenze nicht festgestellt werden kann. Auch die von J. H. van t'Hoff[5]) eingeführte Bezeichnung „feste Lösungen“ erscheint nicht gerechtfertigt, solange der Nachweis, dass bei Mischkrystallbildung Diffusion im festen Zustande stattfindet, nicht erbracht ist.

Während nun Mischkrystalle isomorpher Körper im allgemeinen homogen erscheinen und regelmässige Krystalle bilden, zeigen sich bei anomalen Mischkrystallen in der Regel verschiedene Störungen wie Verminderung der Wachstumsgeschwindigkeit und der Löslichkeit, geringere Grösse der Individuen, ungleichmässiges Wachstum an verschiedenen Stellen, Krümmungen, Aufreissen, Verzweigung und schliesslich Zerfaserung oder Aufblätterung der Krystalle zu Sphäro-

[1]) Die Annahme von W. Voigt, Phys. Zeitschr. **17**, 161, 1916, letzteren kommen eine andere Feinstruktur zu, ist wegen des stetigen Übergangs zu nicht plastischen Krystallen unhaltbar.

[2]) O. Lehmann, Das Krystallisationsmikroskop 1910, 29.

[3]) Derselbe, Zeitschr. f. Krystallogr. **1**, 479, 1877; **8**, 528, 1883; Zeitschr. phys. Chem. **1**, 15, 1887; Molekularphysik **1**, 375, 1888; Flüssige Krystalle 1904, 123; Ann. d. Phys. **8**, 908, 1902; Die scheinbar lebenden Krystalle 1907, 40; Phys. Zeitschr. **11**, 44, 1910; N. Jahrb. f. Mineral. 1915 II, 109; ferner G. Tschermak, Pogg. Ann. **125**, 139, 1865; Rosenbusch, Mikr. Physiogr. d. Gesteine **2**, 62, 1887.

[4]) J. W. Retgers, Zeitschr. phys. Chem. **12**, 621, 1893.

[5]) J. H. van t'Hoff, ebenda **5**, 325, 1890 und W. Nernst, ebenda **6**, 577, 1890.

krystallen (Fig. 10). Manche Missbildungen scheinbar homogener Krystalle sind wahrscheinlich durch Aufnahme fremder Stoffe bedingt, z. B. die Verdrillung mancher Bergkrystalle, die G. Tschermak[1]) als vielfach wiederholte Zwillingsbildung betrachtete, oder die von mir beobachteten Verdrillungen bei Benzanisbenzhydroxylamin[2]) (Fig. 11), Carbostyril[3]) (Fig. 12) und Kaliumbichromat[4]) (Fig. 13) sowie die von Wallerant[5]) und Gaubert studierten Sphärokrystalle mit spiralig verdrehten Fasern (Fig. 14). Dabei können nach meiner Theorie der Polymorphie die fremden Moleküle, welche die Strukturrötung veranlassen, solche einer anderen polymorphen Modifikation derselben Substanz sein, welche in geringer Menge in der Hauptmasse gelöst ist[6]).

Fig. 10.

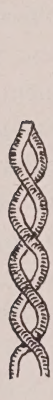


Fig. 11.

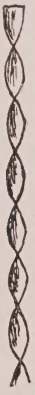


Fig. 12.

Fig. 13.

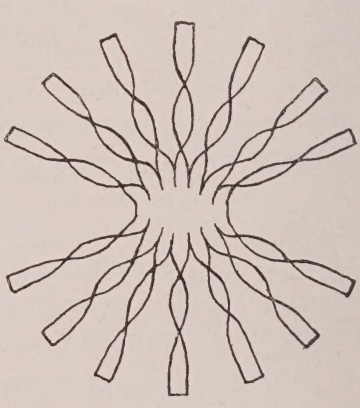


Fig. 14.

Dahin würden auch deformierte Krystalle gehören, welche durch partielle Schubumwandlung sich in Gemische mehrerer Modifikationen verwandelt haben.

---

[1]) G. Tschermak, Wien. Akad. Denkschr. **61**, 365, 1894.

[2]) O. Lehmann, Programmbeil. Mittelschule Mülhausen i. E. 1877, S. 10, Fig. 8.

[3]) Derselbe, Molekularphysik **1**, 375, Fig. 184 D u. E, 1888.

[4]) Derselbe, Die scheinbar lebenden Krystalle 1907, S. 48, Fig. 83.

[5]) F. Wallerant, Compt. rend. **143**, 555, 1169, 1906; P. Gaubert, ibid. **153**, 683, 1911; **156**, 1161, 1913.

[6]) Nach der Atomgruppierungstheorie (S. 264) ist dies unmöglich. Die fremde Substanz müsste ebenfalls in Atome aufgelöst und chemisch gebunden sein. Vgl. auch F. Haber, Diskussion, Zeitschr. f. Elekrochem. **20**, 521, 1914; K. Fajans u. F. Richter, Ber. d. D. chem. Ges. **48**, 700, 1915; F. Paneth, Phys. Zeitschr. **15**, 924, 1914, wonach auch einzelne Ionen sich einlagern können. Ferner: H. Siedentopf, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 635, 1906; C. Doelter, Das Radium und die Farben, Dresden 1910. Das Erweichen des Eises in der Nähe des Schmelzpunktes beruht nach meiner Theorie der molekularen Isomerie auf der Bildung von Wassermolekülen in den Eiskrystallen. (Die neue Welt der flüssigen Kryst. 1911, S. 150 u. 248.)

(S. 269). Von solchen Gemischen bis zu amorphen Körpern, die sich nur dadurch unterscheiden, dass sie auch Moleküle der flüssigen Modifikation enthalten, sind stetige Übergänge denkbar, wenn es auch noch nicht gelungen ist, solche aufzufinden. Die Wachstumsgeschwindigkeit verlangsamt sich eben schliesslich so sehr, dass grössere Krystalle überhaupt nicht mehr entstehen.

5. Die zähflüssigen Krystalle; deren Fächerstruktur.

Bei Prüfung der Plastizität der verschiedenen festen Modifikationen des Ammoniumnitrats fand ich dieselbe um so grösser, je höher die Temperaturgrenzen des Existenzgebiets[1]). Hierdurch, sowie durch Übertragung der Theorie der molekularen Isomerie auf die sog. „drei Aggregatzustände desselben Stoffs" kam ich zu der Vermutung, es müsse auch Stoffe mit mehreren flüssigen Modifikationen geben, während die Identitätstheorie jedem Stoff nur einen flüssigen und einen gasförmigen Zustand zuschrieb. Allerdings kannte man bereits einen leichtflüssigen und einen zähflüssigen Schwefel, ebenso wie auch einen leichteren und einen schwereren Joddampf, doch lehrte die Avogadrosche Regel es handle sich in letzterem Fall um atomistische chemische Isomerie und bei Schwefel schien die sehr bedeutende Verschiedenheit der Löslichkeit beider Modifikationen das gleiche zu beweisen.

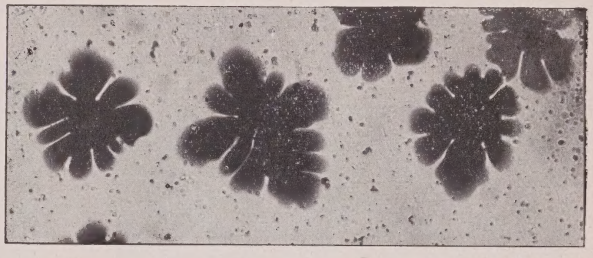


Fig. 15.

Bei Jodsilber dagegen, welches nach damaliger Annahme beim Erwärmen über 146° zunächst in eine pechartige zähflüssige Modifikation übergeht und erst bei 527° plötzlich leichtflüssig wird, schien ein typischer Fall einer Substanz mit zwei flüssigen Zuständen vorzuliegen[2]), bis ich wieder in Zweifel geriet, da ich fand, dass die zähflüssige Modifikation keineswegs ein Harz ist, sondern aus regulären Krystallen besteht[3]). Abgesehen davon, dass die Formen niemals ebenflächig und scharfkantig, sondern immer gerundet waren (Fig. 15)[4], glichen sie in ihrem Verhalten vollkommen festen Krystallen. Eine Entscheidung, ob man aus solchen Krystallen eine Feder herstellen könnte, die wenigstens kleine Spannungen dauernd behält, mit

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1**, 110, 1877; Ann. d. Phys. **50**, 576, 1916.

[2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1**, 120, 1877.

[3]) Derselbe, a. a. O. S. 492, Anm. u. Wied. Ann. **24**, Taf. 1, Fig. 27, 1885; **38**, 400 Anm. 2, 1889; Die neue Welt der flüssigen Krystalle, Leipzig 1911, 154; Sitzb. Heidelb. Ak. 1912 Nr. 13, Taf. 2 Fig. 2 und sf.

[4]) In der Photographie sind die Umrisse verwaschen, weil der gelben Farbe wegen längere Exposition nötig war, während der die Krystalle, die sich aus Lösung in geschmolzenem Jodkalium ausschieden, sich vergrösserten.

anderen Worten darüber, ob ihre Elastizitätsgrenze Null ist oder nicht, d. h. ob sie als flüssige oder sehr weiche plastische feste Krystalle zu bezeichnen seien, konnte nicht getroffen werden; letzteres musste aber zunächst mit Rücksicht auf die damals durch die Identitätstheorie geschaffenen Vorurteile als zutreffend angenommen werden, denn an die Möglichkeit der Existenz flüssiger Krystalle dachte Niemand. Erst später wagte ich es, sie wirklich zähflüssig zu nennen.

Ein weiteres Beispiel zähflüssiger Krystalle fand ich in dem sauren Ammoniumoleat[1]). Die Krystalle treten auch dann, wenn sie sich frei aus einer Lösung ausscheiden, nicht in homogenen Individuen auf, sondern zeigen fächerartige Strukturstörungen, wie sie die zwischen gekreuzten Nicols gemachte Aufnahme eines Aggregats solcher Krystalle (Fig. 16) erkennen lässt. Dieselben bilden Übergänge zwischen der sphärolithischen Zerfaserung fester Krystalle infolge fremdartiger Beimischungen (Fig. 10) und den im folgenden zu besprechenden Fächerstrukturen bei schleimig-flüssigen Krystallen.

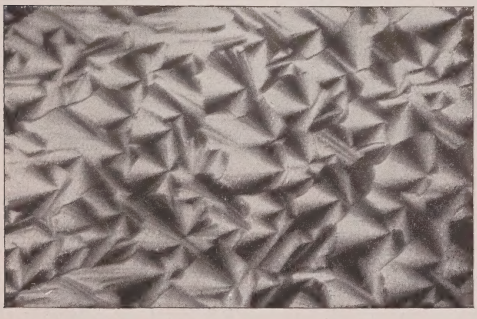


Fig. 16.

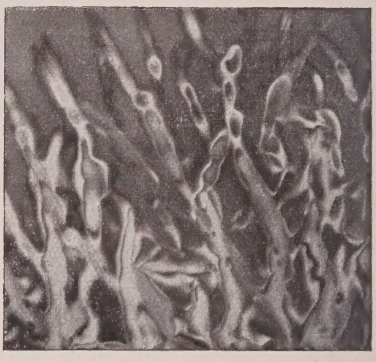


Fig. 17.

Natürlich zeigt auch die äussere Form entsprechende Missbildungen, wie man aus den in meinem Buch „Flüssige Krystalle“, Leipzig 1904, Taf. 1 Fig. 1—3 gegebenen Photographien ersehen kann, von welchen die erste in Fig. 17 hier reproduziert ist. Möglicherweise sind diese Störungen durch eine fremde Beimischung bedingt, was sich nicht ohne weiteres feststellen lässt.

Zu den zähflüssigen Krystallen gehört ferner die Verbindung von H. Sandqvists 10-Bromphenanthren-3- oder 6-sulfosäure[2]) mit wenig Wasser, doch ist bei dieser die Bestimmung der Form noch schwieriger wie bei den vorigen. Sie ist jedenfalls nicht kugelförmig, beruht somit auf regelmässiger Anordnung der Moleküle.

---

[1]) O. Lehmann, Flüss. Kryst. 1904, 21, Taf. 1, Fig. 1—3. Zeitschr. f. Krystallogr. **52**, 592, 1913.

[2]) H. Sandqvist, Kolloidzeitschr. **19**, 113, 1916; O. L. Ann. d. Phys. **50**, 599, 1916.

6. Die schleimig-flüssigen Krystalle. Gestaltungskraft.

Versuche über Elektrolyse der zähflüssigen regulären Krystalle des Jodsilbers führten mich zur Entdeckung einer (wie ich später fand auf Ionenwanderung beruhenden) Erscheinung, die die Existenz ölartig flüssiger Krystalle vortäuschte, welche anzunehmen nunmehr nahe lag[1]).

Bald nach Erkenntnis des Irrtums fand der Botaniker F. Reinitzer[2]) bei Cholesterylbenzoat eine trübe farbenschillernde Schmelze, welche zwischen gekreuzten Nicols Aggregatpolarisation zeigte, so dass sie sowohl von ihm selbst, wie auch anfänglich von mir für eine breiartige Mischung feiner weich-plastischer Krystallflitterchen einer physikalisch isomeren Modifikation mit der isotropen Schmelze gehalten wurde und dies um so mehr, als ihr Verhalten manche Ähnlichkeit zeigte mit der Schmierseife, mit der ich mich schon früher wegen der eigentümlichen (an organische Gebilde erinnernden) zuerst von Physiologen studierten Myelinformen[3]) beschäftigt hatte, mit dem (irrigen) Ergebnis, Niederschlagsmembranen aus feinen weichen Kryställchen bildeten mindestens die Oberfläche der Myelinformen. Erst fortgesetzte Bemühungen, diese direkt nicht sichtbaren kleinen Kryställchen durch Zusatz von Lösungsmitteln, Temperaturänderungen usw. zu isolieren und ihre Eigenschaften zu erforschen, führten dann zur Auffindung der ersten zweifellos flüssigen Krystalle bei Ammoniumoleathydrat[4]).

Direkte Bestimmung der Elastizitätsgrenze war sowohl bei den nur bei stärkster Vergrösserung erkennbaren Kryställchen des Cholesterylbenzoats wie bei den gröberen schleimig-flüssigen der Schmierseife unmöglich. Bei letzterer fand ich[5]) aber eine Eigenschaft, aus welcher mit Sicherheit auf das Fehlen einer Elastizitätsgrenze geschlossen werden konnte, so dass Rückschluss auch auf die Kryställchen des Cholesterylbenzoats möglich wurde, um so mehr als ich inzwischen bei L. Gattermanns trüber Schmelze von Paraazoxyphenetol Erscheinungen gefunden hatte, ganz ähnlich denjenigen bei Reinitzers trüber Schmelze und hierdurch zur Vermutung gedrängt

---

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 23, 26, 1885; Molekularphysik **1**, 826, 848, 1888; Wied. Ann. **38**, 398, 1889.

[2]) F. Reinitzer, Wien. Sitzb. **97**, 167, 1888; O. Lehmann, Molekularphysik **2**, 586, 1889; Zeitschr. phys. Chem. **4**, 462, 1889.

[3]) R. Virchow, Virchows Archiv **6**, 571, 1854; E. v. Brücke, Wien. Sitzb. **79**, (3), 267, 1879; O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 523, 1888.

[4]) Durch missverständliche Auffassung des weiter unten (S. 323) erläuterten Begriffs der „öligen Streifen", welchen er durch eine von mir gezeichnete Figur erläutert, die aber überhaupt keine solche darstellt, gelangte R. Brauns, Handwörterbuch d. Naturw. **5**, 1074, 1914 zu der irrigen Meinung, Reinitzer habe bereits die Vorstellung der Existenz krystallinischer Flüssigkeiten gehabt, was nicht zutrifft. Vgl. auch O. L. Physik. Zeitschr. **17**, 241, 1916.

[5]) O. Lehmann, Zeitschr. physik. Chem. **18**, 91, 1895.

wurde, es möchten selbst tropfbar-flüssige Krystalle existieren, die so leicht fliessen wie Wasser[1]).

Schon bei dem oben (S. 265) erwähnten Versuch der Torsion einer auf Quecksilber schwimmenden Platte gibt sich der völlige Mangel der Elastizitätsgrenze bei Schmierseife kund, indem sich die drehende Bewegung der Welle selbst bei relativ grosser Geschwindigkeit der Drehung (also entsprechend grossen scherenden Kräften) nicht auf merkliche Entfernung überträgt (was allerdings in der oben besprochenen als „erzwungene Homöotropie" bezeichneten Strukturänderung seinen Grund haben dürfte). Die erwähnte Erscheinung aber, aus welcher ich mit Sicherheit den Schluss ziehen konnte, die Krystalle seien nicht nur scheinbar, sondern wirklich flüssig, ist das Auftreten einer bis dahin unbekannten Gestaltungskraft, welche Bewegungen zu erzeugen vermag, also eine Wirkung, die bei gewöhnlichen festen Krystallen nicht auftritt und nicht auftreten kann, weil deren Elastizitätsgrenze solche Bewegungen ausschliesst.

Die Entdeckung einer derartigen formbildenden und bewegenden Kraft war nicht nur von grossem physikalischem Interesse, weil sie ein ganz neues Kapitel der Molekularphysik begründete, sondern auch von ganz besonderer Bedeutung für die Physiologie, weil nunmehr eine rein physikalische Kraft gefunden war, die ähnliche Wirkungen hervorzubringen vermochte, wie wir sie bei Organismen beobachten, eine Kraft, die von innen heraus wirkt und bei sehr weichen oder flüssigen anisotropen Stoffen auftritt, die zum Teil wirklich Bestandteile der Organismen sind.

Fig. 18.

Bei Cholesterylbenzoat ist mir erst nachträglich, nachdem die Beobachtungen bei Ammoniumoleat Aufklärung gebracht hatten, gelungen, nachzuweisen, dass ganz dieselben Erscheinungen auftreten, weil nämlich die Kryställchen der (gewöhnlichen) flüssig-krystallinischen Modifikation des Cholesterylbenzoats so winzig und infolge geringen Lichtbrechungsvermögens so schwierig zu beobachten sind (ganz abgesehen von der Notwendigkeit erhöhter Temperatur), dass Deutung der Vorgänge erst möglich wird, wenn man sich im Prinzip schon darüber im klaren ist.

Auch heute noch ist das sirupartige Ammoniumoleathydrat das geeignetste Präparat, da es leicht zu beschaffen ist[2]) und keine Erhöhung der Temperatur erfordert.

---

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **40**, 401, 1890; **41**, 525, 1890.

[2]) Z. B. von E. Merck, chemische Fabrik in Darmstadt. Vgl. ferner über Selbstherstellung O. Lehmann, Sitzb. d. Heidelb. Ak. 1913, Nr. 13. Bei längerer strenger Winterkälte scheiden sich daraus sphärolithische feste Krystalle aus, die beim Erwärmen wieder in die syrupartige Modifikation übergehen.

Bekannt ist der Versuch von Plateau, bei welchem ein ringsum frei in verdünntem Alkohol schwebender Öltropfen genaue Kugelform annimmt (Fig. 18). Verzerrt man den Tropfen etwa mittelst eines Stäbchens, so nimmt er alsbald wieder dieselbe Kugelform an, sobald die störende Einwirkung aufhört. Zerdrückt oder zerreisst man den Tropfen in mehrere Teile, so formt sich jedes Stück sofort wieder durch Wirkung der Oberflächenspannung zur genauen Kugel. Fliessen zwei kugelige Tropfen zusammen, so ist das Ergebnis wieder eine vollkommene Kugel.

Ganz analoges fand ich nun bei dem schleimig-krystallinisch flüssigen Ammoniumoleathydrat[1]).

Zu den Versuchen konstruierte ich einen kleinen als „Deformatorium" bezeichneten Apparat, welcher in Fig. 19 skizziert ist[2]). Derselbe gestattet das Deckglas in gleichbleibendem Abstand gegen den Objektträger zu verschieben oder zu verdrehen.

Das (runde) kräftige Deckglas ist (mit Syndetikon) in eine mit Griff *a* versehene runde Messingscheibe eingekittet und wird von dem ebenso in eine

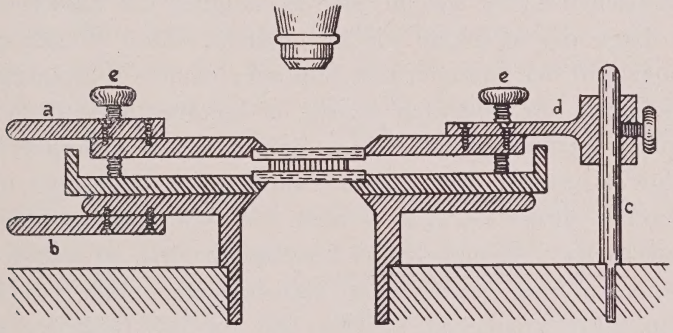


Fig. 19.

Messingscheibe (mit vorstehendem Rand) eingekitteten Objektträger durch die vier Schrauben *e e* in bestimmtem (veränderlichen) Abstand gehalten. Der Griff gestattet, dasselbe hin und her zu schieben, sowie auch, es um den Mittelpunkt des Gesichtsfeldes zu drehen. Letzteres wird in Wirklichkeit so bewirkt, dass der auf dem Drehtisch des Mikroskops befestigte Objektträger mittelst des Griffes *b* gedreht wird, während die Deckglasfassung durch ein in die gewöhnlich zur Aufnahme des Blasröhrchens dienende Öffnung des Objekttisches eingreifendes, vertikal verstellbares Stäbchen durch die Klemmvorrichtung *d* festgehalten wird. Dieses Stäbchen dient auch als Achse, um welche sich die Deckglasfassung bei der hin und her gehenden Bewegung dreht, die in Wirklichkeit also eine Bewegung im Bogen ist, aber als gerad-

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **56**, 771, 1895; Zeitschr. phys. Chem. **18**, 91, 1895; Physik. Zeitschr. **7**, 722, 789, 1906; Sitzb. Heidelb. Ak. 1911 Nr. 22; 1912 Nr. 13; 1913 Nr. 13. Verh. d. D. phys. Ges. **16**, 443, 1914; Ann. d. Phys. **48**, 725, 1915.

[2]) Derselbe, Ann. d. Phys. **48**, 734, Fig. 3, 1915.

linig betrachtet werden kann, da sie durch den aufragenden Rand der Objektträgerfassung auf eine sehr kleine Strecke (im Maximum) eingeschränkt wird, von welcher gewöhnlich überdies nur ein kleiner Bruchteil wirklich benutzt wird.

Man bringt eine kleine Menge des sirupartigen Ammoniumoleathydrats in einen Tropfen von dickflüssigem Mineralöl auf den Objektträger und zerdrückt sie darin mit der Präpariernadel in kleine Stückchen. Jedes derselben nimmt alsbald von selbst normale Form an und bekommt sie, nachdem man sie durch Verschieben des Deckglases gestört hat, wieder, sobald Ruhe eingetreten ist. Auch die Wiederherstellung der Form nach Zerteilung oder nach dem Zusammenfliessen zweier solcher schleimig-flüssiger Krystalle lässt sich in gleicher Art leicht beobachten.

Versucht man das Raumgitter eines festen Krystalls zu stören, indem man ihn deformiert, so macht sich ein Widerstand geltend, den man als elastische Reaktionskraft bezeichnet. Es ändern sich infolge der gegenseitigen Lageänderung der Moleküle deren Kräfte, so dass eine äussere Kraft hinzugefügt werden muss, um das Gleichgewicht wiederherzustellen. Diese ist das Mass der elastischen Kraft, welche nach Beseitigung der äusseren Kraft sofort die frühere Lage der Moleküle wieder herstellt. Man könnte nun denken, die Gestaltungskraft der flüssigen Krystalle sei ebenfalls Elastizität, indem man annimmt, sie seien nur scheinbar flüssig, es komme ihnen doch eine gewisse Elastizitätsgrenze zu. Aus diesem Grunde nannte ich sie anfänglich „fliessende", nicht „flüssige" Krystalle. Der besprochene Versuch lehrt aber ohne weiteres die Unhaltbarkeit dieser Erklärungsweise. Würde man nämlich aus einem solchen flüssigen Krystall eine Kugel herausschneiden, so würde sie sich alsbald zur normalen Form (etwa eines Oktaeders oder eines Stäbchens) infolge der Gestaltungskraft ausrecken, obschon die normale Lage der Moleküle gar nicht geändert ist, also auch keine elastische Reaktionskraft auftreten kann. Gleiches würde gelten, falls die Kugel nicht durch Ausschneiden, sondern durch Zusammendrücken in eine Kugelform hergestellt worden wäre. Denn wenn auch während des Zusammendrückens eine Verschiebung der Moleküle eintritt, so nehmen sie doch, sobald Ruhe eingetreten ist, ganz von selbst ihre normalen Lagen an, es tritt spontane Homöotropie ein. Dauernde elastische Reaktion tritt also auch in diesem Falle nicht ein. Hieraus folgt, die Elastizitätsgrenze ist zweifellos Null, die Krystalle müssen notwendig als „flüssige" Krystalle bezeichnet werden, obschon dies bis in die neueste Zeit von verschiedenen Seiten immer wieder bestritten wurde, insbesondere von G. Tammann[1]) und W. Nernst[2]).

Grund dieser Einwendungen war immer, dass die von mir entdeckte Gestaltungskraft etwas derart Neues war, dass trotz meiner Bemühungen

[1]) G. Tammann, Krystallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, 7; Phys. Zeitschr. **14**, 1098, 1913.

[2]) W. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl. 666, 1913.

darüber aufzuklären[1]), vielfach unklar geblieben ist, dass gerade hierin das Hauptgewicht liegt[2]).

So schreiben z. B. H. Diesselhorst, H. Freundlich und W. Leonhardt[3]), indem sie über eine kolloidale Lösung von Vanadinpentoxyd berichten, welche beim Umrühren Fluidalstruktur zeigt, weil sich die darin schwebenden Kryställchen den Stromlinien parallel richten: „Alles in allem gewinnt man . . . schon jetzt den Eindruck, als ob von allem das V_2O_5-Sol in verschiedener Hinsicht ein vergrössertes Modell der reinen anisotropen Flüssigkeiten, der sogenannten flüssigen Krystalle ist". Man wird aber vergeblich bei einem freischwebenden Tropfen dieses Sols nach einer Gestaltungskraft suchen, auch bleibt die Parallelrichtung der länglichen suspendierten Teilchen nur solange bestehen, als die äussere Kraft wirkt, d. h. solange gerührt wird[4]), die Struktur der flüssigen Krystalle besteht dagegen ohne Wirkung äusserer Kräfte.

H. Stoltzenberg und M. E. Huth[5]) schliessen auf die Existenz flüssiger Krystalle bei Thalliumbromür, weil sie in einem sich abkühlenden Tropfen der Schmelze lebhafte Bewegung von Staubteilchen sahen, obschon sich eine fein ausgebildete Krystallstruktur zeigte. Es kann aber sein, dass letztere einer an der kälteren Oberseite gebildeten festen Krystallhaut zugehörte, unter welcher sich eine die Stäubchen enthaltende flüssige Schicht befand. Von Beobachtung einer Gestaltungskraft ist auch hier keine Rede.

The Svedberg[6]) findet bei krystallinischen Flüssigkeiten Anisotropie der Elektrizitätsleitung und schliesst hieraus: „Es geht . . . hervor, dass diese Systeme eine ganz besondere Art von Kolloiden darstellen". Dass aber den Kolloiden eine Gestaltungskraft fehlt, wird nicht berücksichtigt.

R. Schenck[7]) schreibt: „Wenn man eine grössere Menge (etwa 100 g) einer Substanz, welche flüssige Krystalle zu bilden vermag, in einem Kölbchen vermittelst eines Ölbades auf eine Temperatur bringt, welche einige Grade

[1]) Siehe z. B. Flüssige Krystalle 1904 und meinen Vortrag bei der Stuttgarter Naturforscherversammlung: „Flüssige Krystalle und die Theorien des Lebens" 2. Aufl. Leipzig, J. A. Barth 1908, „Die scheinbar lebenden Krystalle", Esslingen 1907, „Die neue Welt der flüssigen Krystalle". Leipzig 1911.

[2]) Wohl hatte bereits die Elastizitätstheorie die Existenz molekularer Richtkräfte (Kräftepaare) angenommen, doch schrieb man diesen Kräften naturgemäss nicht die Fähigkeit zu gestaltend und bewegend zu wirken, wie man es bei flüssigen Krystallen beobachten kann. Bei Erschütterung oder Erhitzung sollten sie Rekrystallisation durch Deformation entstandener amorpher Massen (aber ohne Gestaltänderung und Bewegung) bewirken können (S. 270).

[3]) H. Diesselhorst, H. Freundlich u. W. Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift 1913, S. 475.

[4]) Entgegengesetzter Ansicht ist H. Ambronn, Kolloid-Zeitschr. **20**, 185, 1917.

[5]) H. Stoltzenberg u. M. E. Huth, Zeitschr. phys. Chem. **71**, 641, 1910.

[6]) The Svedberg, Ann. d. Phys. **44**, 1121, 1914.

[7]) R. Schenck, Krystallinische Flüssigkeiten und flüssige Krystalle, Leipzig, W. Engelmann 1905, S. 17.

oberhalb des Schmelzpunkts liegt, so schmilzt sie zu einer Masse, welche trübe und undurchsichtig ist[1]). Sie ist aber vollständig flüssig, bildet in weiten Gefässen eine vollständig horizontale Oberfläche wie jede andere Flüssigkeit, in engen Röhren erhält man einen konkaven Meniskus. Die Massen lassen sich schütteln wie Wasser und sind bei einigen Substanzen sogar beweglicher als dieses."

Er verweist sodann darauf, dass Verunreinigungen nicht Ursache der Trübung sein können, da solche weder durch Filtrieren[2]) oder Destillation, noch durch Zentrifugieren[3]) oder durch Kataphorese[4]) abgeschieden werden konnten, dass auch nicht Trübung durch Ausscheidung feiner Partikelchen einer physikalisch-isomeren Modifikation oder Zersetzung einer Molekülverbindung, wie z. B. bei dem Bromadditionsprodukt des Phosphortrichlorids vorliegen könne, bei welch letzterem die Trübung durch Ausscheidung feiner Tröpfchen bedingt wird, die sich erst beim Erwärmen bis zur kritischen Lösungstemperatur völlig lösen, worauf dann Klärung der Flüssigkeit eintritt[5]).

Bei Bestimmung der physikalisch-chemischen Konstanten wie Dichte, Umwandlungswärme, Umwandlungstemperatur und deren Änderung durch Druck und fremde Zusätze, Oberflächenspannung, Viskosität, Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption, Lichtbrechung usw. verhielten sich die trüben Schmelzen ebenfalls wie einheitliche Stoffe[6]), was natürlich der Fall sein muss,

---

[1]) Dies trifft z. B. zu für Cholesterylbenzoat, nicht aber für Ammoniumoleathydrat, bei welchem ich zuerst die Existenz flüssiger Krystalle nachgewiesen habe und welches auch stets bei Demonstrationen in erster Linie von mir benützt wurde. Bei diesem ist kein Schmelzen möglich und nötig, es ist an sich bei gewöhnlicher Temperatur eine schleimig-flüssige Masse, die im Gleichgewicht rauhe ebene Oberfläche annimmt, da die Gestaltungskraft völlige Glättung der Oberfläche verhindert.

[2]) Th. Rotarski, Ber. d. D. Ann. Ges. **36**, 3158, 1903.

[3]) R. Schenck, ibid. S. 35; A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 856, 1904.

[4]) G. Bredig u. G. v. Schukowsky, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 3419, 1904.

[5]) Dies war, wie schon oben S. 275 angegeben, Reinitzers Meinung, sowie auch meine eigene, zumal da ich Trübungen infolge von Dissoziation mehrfach z. B. bei Kobaltchlorür und Eisenchlorür (Zeitschr. f. Kryst. **1**, 97, 1877) beobachtet hatte. Sie wurde auch nach der Entdeckung der flüssigen Krystalle noch lange von andern festgehalten oder wenigstens als zulässig betrachtet, so von G. Quinke, Wied. Ann. **53**, 632, 1894; G. Tammann, Ann. d. Phys. **4**, 524, 1901; **8**, 106, 1902; Zeitschr. f. Elektrochem. 1905 Nr. 50, 955; W. Nernst, Diskussion, ibid. **12**, 431, 1906; Theoret. Chem. 5. Aufl. 1907, 633; 6. Aufl. 1909, 637; E. Bose, Phys. Zeitschr. **8**, 347, 513, 1907; **9**, 169, 707, 1908; **10**, 32, 230, 406, 1909; **12**, 126, 1911 (dazu F. Krüger, ibid. **14**, 651, 1913); G. Wulff, Zeitschr. Krystallogr. **45**, 209, 1908; H. Deischa, ibid. 50, 32, 1911; A. Mlodziejowski, ibid. **52**, 1, 1913; u. a. insbesondere auch Dieselhorst (S. 279), The Svedberg (S. 279), H. Sandqvist (S. 274) u. H. Ambronn (S. 279) usw. Vgl. auch O. Lehmann, Ann. d. Phys. **25**, 852, 1044, 1908.

[6]) R. Schenck, Habilitationsschrift Marburg 1897; Zeitschr. phys. Chem. **25**, 337, 1898, R. Abegg u. W. Seitz, Zeitschr. phys. Chem. **29**, 491, 1899; A. Amerio, N. Cim. (5), 2; Sept. 1901; Eichwald, Dissert. Marburg 1904; Th. Rotarski u. S. F. Zemcužnyi, Ann. d. Phys. **17**, 185, 1905; C. Bühner, Dissert. Marburg 1906; Fr. Dickenschied, Dissert.

wenn sie flüssig-krystallinisch sind. Ein Beweis, dass es sich um flüssige Krystalle handelt, kann aber durch Bestimmung solcher Konstanten nicht gegeben werden. Deren Existenz ergab sich vielmehr durch die Untersuchung der Form und Struktur freischwebender einzelner Krystalle entsprechend meinem Verfahren der „Krystallanalyse“ [1]) und durch die hierdurch bewirkte Entdeckung der Gestaltungskraft und aus dem näheren Studium der letzteren, welches von mir allein durchgeführt wurde. Auch in der speziell die chemische Zusammensetzung der krystallinischen Flüssigkeiten behandelnden Schrift von Vorländer [2]) ist dies nicht genügend hervorgehoben, so dass ganz irrige Vorstellungen über die Entdeckung der flüssigen Krystalle entstanden sind, welche ich wiederholt zurückweisen musste [3]).

Natürlich habe ich die Form der flüssigen Krystalle zunächst, da die Gestaltungskraft noch unbekannt war, nicht in der oben dargelegten Weise untersucht, sondern nach dem von mir besonders ausgebildeten Verfahren der Ausscheidung aus Lösungen unter Benützung des Krystallisationsmikroskops.

Eine kleine Menge des syrupartigen Ammoniumoleathydrats wird auf einen grossen Objektträger (60 × 90 mm) aufgebracht, mit einem Savonetteuhrglas (46 mm Durchmesser) — die konkave Seite nach oben — bedeckt und nun am Rande mittelst eines Tropfgläschens oder einer Pipette Alkohol oder Spiritus zugegeben. Man lässt letzteren um das Präparat herumfliessen, hebt das Uhrglas wiederholt, damit es sich dem Oleat beimischt, aber so, dass noch mehrere ungelöste Partien übrig bleiben, erwärmt dann, bis auch diese sich gelöst haben (aber nicht bis zum Auftreten von Blasen) und beobachtet nun das Präparat während der Abkühlung unter einem etwa 80 bis 100fach vergrössernden Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols. Sobald die Sättigungstemperatur auftritt, sieht man sehr schlanke tetragonale Oktaeder mit gerundeten Seitenkanten auftreten, welche hell erscheinen, insoweit ihre Längsrichtung schief zu den Nicol-

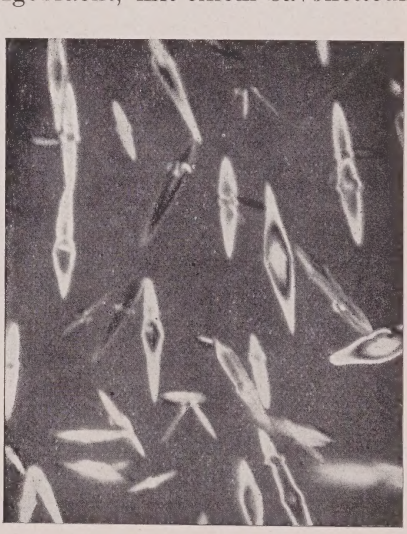


Fig. 20.

Halle 1908, E. Bose, l. c.; E. Schaefer, Dissert. Halle 1911 und zahlreiche Arbeiten über optische Eigenschaften. Siehe auch die Zusammenstellung in Landolt-Börnstein, Physikalische Tabellen 1912, S. 249 und das Referat von W. Voigt, Phys. Zeitschr. **17**, 76, 128, 152, 305, 1916. Über Form und Oberflächenspannung s. P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. **48**, 360, 1915.

[1]) Beobachtung rollender Krystalle, s. O. Lehmann, Krystallanalyse, Leipzig 1891.

[2]) D. Vorländer, Krystallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart 1908.

[3]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **25**, 851; **27**, 1044, 1908; Das Krystallisationsmikroskop 1910, S. 94 u. ff. Physik. Zeitschr. **17**, 241 Anmerk., 1916.

diagonalen liegt (Fig. 20). Während die Enden der Hauptachse sehr fein zugespitzt sind, treten die Enden der Nebenachsen schon wegen der geringen Dicke der Krystalle weniger deutlich hervor[1]). Es ist sogar nicht einmal mit Sicherheit zu sagen, ob es stets dem tetragonalen System entsprechend 4 Ecken sind, da sich durch Zusammenfliessen von Individuen auch solche mit mehr Ecken bilden können, ebenso durch Deformation infolge innerer, durch Oberflächenspannungsdifferenzen bedingter Strömungen. Statt gekreuzter Nicols kann man auch halbgekreuzte verwenden, wobei die Kryställchen wie Fig. 21 zeigt, hell- oder dunkel-farbig auf grauem Grunde erscheinen. Fig. 22 stellt die Kryställchen in natürlichem Licht gesehen dar[2]).

Das von mir bei festen Krystallen gewöhnlich benützte Verfahren, die Betrachtung von allen Seiten zu ermöglichen, indem man die Krystalle durch

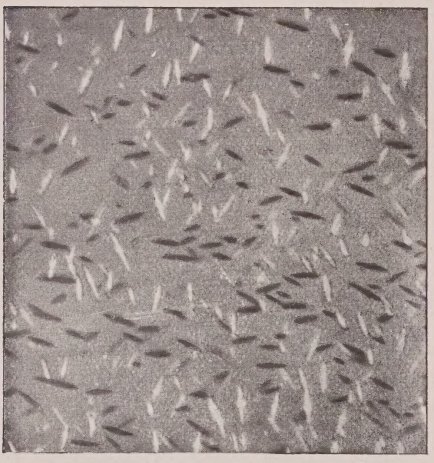


Fig. 21.

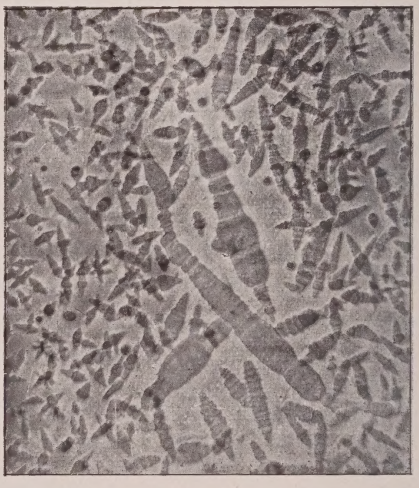


Fig. 22.

Bewegen des Deckglases zum Rollen bringt, lässt sich nicht anwenden, wohl aber kann man sich zu gleichem Zwecke eines Kapillarrotators[3]) bedienen, d. h. die Lösung in einer um ihre Achse drehbaren Kapillarröhre einschmelzen, welche von Wasser oder besser Öl umgeben ist, um die Lichtbrechung der zylindrischen Säule und der Rohrwandung zu vermindern. Die Kapillare ist im einfachsten Fall durch einen kleinen auf dem Objektträger liegenden Rahmen geführt, welcher mit dem Öl gefüllt und mit einem Deckglas bedeckt

[1]) Besser wenn man dem Spiritus noch etwas Wasser zusetzt. Die die Beobachtung störende Beweglichkeit wird vermindert, wenn man an Stelle von gewöhnlichem Alkohol einen höheren Alkohol z. B. Propyl- oder Caprylalkohol verwendet.

[2]) Einzelne scheinen allmählich zu verschwinden. Das ist eine optische Täuschung, die dadurch hervorgerufen wird, dass sie mit einer Glasfläche in Berührung kommend anf dieser zu einer dünnen Schicht zerfliessen, deren optische Achse in der Sehrichtung liegt.

[3]) O. Lehmann, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22, Taf. 3 Fig 5—7; 1912 Nr. 13, S. 8, Fig. 4; Ann. d. Phys. 51, 360, 1916; Fig. 9.

wird (Fig. 23) oder, falls ihre Dicke nur gering ist, in einen Öltropfen unters Deckglas gelegt, welches durch zwei andere Kapillarenstücke gestützt wird, die bei Verschiebung des Deckglases wie Walzen wirken. An Stelle von Ammoniumoleat können auch manche andere Oleate, z. B. von Kalium, Natrium, Cholin, Dimethyl- oder Trimethylamin, sowie Verbindungen der Linolsäure, Ricinolsäure usw. benützt werden. Ferner verhält sich sehr ähnlich das Lecithin (Fig. 24)[1].

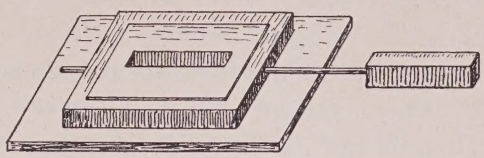


Fig. 23.

Fig. 24.

7. Bildung halbisotroper Krystalle durch Zusammenfliessen.

Durch Zusammenfliessen können sich sehr grosse Individuen bilden; z. B. erhielt ich im Kapillarrotator des Mikroskops für thermische Analyse (a. a. O.) solche von mehreren Millimetern Länge und gegen 1 mm Dicke. Diese grossen Krystalle stellen sich beim gleichmässigen Drehen der Kapillare (mittelst eines Elektromotors) mit ihrer Längsrichtung in die Achse der Röhre, sind also ringsum frei und manche erscheinen in Auslöschungsstellung zwischen gekreuzten Nicols immer gleichmässig dunkel bei fortwährender Drehung um ihre Achse. Selbst die kleineren durch Zusammenfliessen entstandenen Krystalle zeigen aber nicht (wie die kleinen frei aus der Lösung entstandenen skelettartig ausgebildeten Kryställchen Fig. 25a u. b) vier Ecken entsprechend den Enden der Nebenachsen, sondern häufig eine sehr viel grössere

[1]) O. Lehmann, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1912, Nr. 13, S. 17.

Zahl[1]) Fig. 26a u. b, ja es kann der Querschnitt überall kreisrund werden, das tetragonale Oktaeder also in einen Doppelkegel (Fig. 27a, b) übergehen. (Fig. b ist jeweils Fig. a von oben gesehen.)

Man könnte vermuten, dass beim Zusammenfliessen eine teilweise gestörte Raumgitteranordnung entstehe, etwa indem sich zwillingsartige, in der Symmetrieachse des Krystalls zusammenstossende Sektoren ausbilden oder dass in axialem Gebiet etwa vollkommene Unordnung herrsche, während in den Randgebieten noch Andeutungen der Ecken übrig bleiben, z. B. so, dass von den 8 Ecken, welche die beiden zusammengeflossenen Krystalle ursprünglich zusammen hatten, etwa 5, 6 oder 7 übrig bleiben. Wäre dies richtig, so liesse sich einesteils nicht verstehen, weshalb sich diese übrigbleibenden Ecken, wie

Fig. 25.

Fig. 26.

Fig. 27.

aus obigen Figuren zu ersehen, immer so verteilen, dass ihre Abstände gleich gross werden, andernteils, weshalb sie eigenartige Strukturstörungen zeigen, wie sie im folgenden als „konische Störungen“ beschrieben sind. Infolge solcher Störungen, die eine eigenartige Lichtbrechung erzeugen, erscheinen die Ecken mehr als „Perlen“, welche am grössten Umfang in den Krystall eingefügt sind. Fig. 28 zeigt derartige aus stark verdünntem Alkohol sich ausscheidende Kryställchen, welche wegen der geringeren Lichtbrechung der Lösung schon in natürlichem Licht hervortreten (s. a. a. O.).

[1]) O. Lehmann, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22, Taf. 2, Fig. 4—15; 1912, Nr. 13, Taf. 1, Ann. d. Phys. 48, 725, 1915.

Sehr merkwürdig ist ferner, dass die Zahl der Perlen durchaus nicht bleibend ist, dass plötzlich eine Perle verschwinden oder von selbst neu entstehen kann, worauf sofort eine Verschiebung aller Perlen eintritt, derart dass deren Abstände wieder gleich gross werden. Es handelt sich also um einen stabilen Gleichgewichtszustand der Struktur, der mit unmessbarer Geschwindigkeit in einen andern übergehen kann.

Notwendig muss natürlich Verschwinden von Perlen eintreten, wenn etwa infolge von Auflösung der Umfang des Krystalls kleiner wird. Die Vermehrung kann auch unter Umständen unter Verkleinerung der Grösse der einzelnen Perlen erfolgen, obschon diese gewöhnlich sich gleich bleibt; ja die Verkleinerung kann soweit gehen, dass sie schliesslich verschwinden, der Querschnitt des Krystalls somit vollkommen kreisförmig wird. (Vgl. Fig. 27 S. 284.)

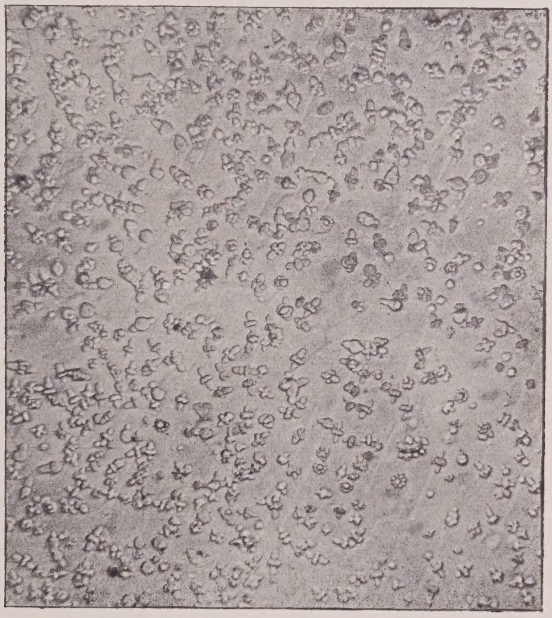


Fig. 28.

Von einer Raumgitterstruktur kann hierbei natürlich keine Rede mehr sein, obschon sich optisch der Krystall noch genau so verhält wie ein normaler Krystall eines einachsigen Systems. Man muss annehmen, dass wohl die Hauptachsen der Moleküle parallel sind, als welche man sich die Normalen der als Blättchen gedachten Moleküle vorstellen kann, um welche sich also die Moleküle besonders leicht drehen und deren Richtung durch die optische Achse gegeben ist, dass dagegen die durch die Richtungen der Kanten der Blättchen gegebenen Nebenachsen alle möglichen Orientierungen annehmen und dass sich diese infolge des thermischen Bewegungszustandes fortwährend ändern, da die molekulare Richtkraft nicht zureicht, sie ebenso

wie die Hauptachsen in paralleler Stellung zu erhalten. Eine derartige Struktur bezeichne ich, um Verwechslungen mit der Raumgitterstruktur zu vermeiden als „halbisotrope Struktur“ [1]).

Vom Standpunkt der Molekularphysik ist deren Existenz von ganz besonderem Interesse. Vor Auffindung der flüssigen Krystalle dachte man nur an zwei Arten stabiler Molekularanordnungen, die Raumgitterstruktur der Krystalle und die regellose der (vermeintlich [vgl. S. 263] aus gleichartigen Molekülen bestehenden) amorphen Körper.

Die halbisotrope Struktur, bei welcher lediglich eine Achse der Moleküle parallel ist (ohne dass diese die Knotenpunkte eines Raumgitters bilden), ist eine dritte Art stabiler Molekularanordnungen, die man sich natürlich mit Rücksicht auf die thermische Bewegung nicht als ruhende zu denken hat. Die wesentlichen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit, Dichte) sind bei allen drei Anordnungen dieselben. Sie werden augenscheinlich durch die Molekularanordnung nicht beeinflusst, sonst müsste Aufzehrung der kleinen flüssigen Kryställchen mit Raumgitterstruktur durch die grossen halbisotropen eintreten oder umgekehrt, was nicht der Fall ist [2]).

---

[1]) Die zuerst gewählte Bezeichnung „pseudoisotrope Struktur“ (Flüssige Krystalle 1904, S. 47 u. 80) habe ich später als irreleitend (weil darunter ein regelloses Aggregat gleichartiger Moleküle verstanden werden konnte) wieder verlassen (Phys. Zeitschr. **11**, 579, 1910; Ann. d. Phys. **35**, 195, 1911). D. Vorländer, Phys. Zeitschr. **15**, 144, 1914 bezeichnet den Begriff als „mystisch“ und nimmt an, die Krystalle mit kreisförmigem Querschnitt seien Aggregate sehr vieler einzelner Individuen mit paralleler Hauptachse. Von diesen Individuen kann man aber nichts sehen (vgl. auch O. L. Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 358, 1910). Die optische Anisotropie beweist nur Parallelrichtung der Moleküle, keineswegs Anordnung in den Knotenpunkten eines Raumgitters. Umgekehrt wäre letztere möglich ohne Anisotropie, wenn die Moleküle zu einem Raumgitter vereinigt wären ohne parallel zu sein. Die Vorländersche Vorstellung, die Struktur der flüssigen Krystalle sei immer eine Raumgitterstruktur genau wie die fester Krystalle, stimmt also mit meinen Ergebnissen durchaus nicht überein, wird aber häufig irrtümlicherweise mir zugeschrieben. Die Entdeckung der flüssigen Krystalle hat geradezu ihren Ausgang von der Beobachtung genommen, dass das Raumgitter der Krystalle gestört werden kann, wie auf S. 265 u. ff. dargelegt wurde.

[2]) Zur Unterscheidung der halbisotropen Krystalle von solchen mit Raumgitterstruktur habe ich in Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 338, 1911 die Bezeichnung „Pseudokrystalle“ für erstere eingeführt, wofür neuerdings F. Rinne (N. Jahrb. f. Miner. 1916 (2) 59) die Bezeichnung „Fastkrystalle“ vorschlägt. Hinsichtlich des Wachstums, welches der charakteristische Unterschied von amorphen Körpern ist, zeigt sich indess kein Unterschied, ebensowenig hinsichtlich der Anisotropie, so dass ich zur Vermeidung von Missverständnissen obige Bezeichnung wieder aufgegeben habe (siehe Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 27, S. 16 u. Vers. d. D. phys. Ges. **15**, 955, 1913). Die flüssigen Krystalle sind wirklich Krystalle, sie müssen notwendig als solche bezeichnet werden, nicht nur weil sie der Definition genügen (s. Zeitschr. f. Kryst. **18**, 457, 1890), d. h. unter Beibehaltung ihrer Anisotropie zu wachsen vermögen, sondern weil sie durch stetige Übergänge mit den seit alter Zeit bekannten festen Krystallen verbunden sind, wofür insbesondere H. Sandqvists 10-Bromphenanthren-3- oder 6-sulfosäure (s. O. L. Ann. d. Phys. **50**, 599, 1916), deren Konsistenz sich einfach durch Beimischung von Wasser vom festen bis zum tropfbar flüssigen Zustand ändern lässt, ein lehrreiches Beispiel zu bilden scheint. Nähere Untersuchung steht noch aus.

8. Anisotropie der Expansivkraft und molekulare Richtkraft.

Die mechanische Wärmetheorie muss den Molekülen sehr lebhafte ungeordnete Bewegung zuschreiben[1]), wie sie auch direkt insbesondere mittelst des Ultramikroskops durch die Brownsche Wimmelbewegung feiner suspendierter Partikelchen erkannt werden kann. Man hat vielfach diesen Bewegungszustand für unvereinbar mit einer regelmässigen Molekularstruktur gehalten, wie sie bei flüssigen Krystallen angenommen werden muss und hierin geradezu einen Beweis für die Unrichtigkeit meiner Behauptung, es existierten auch flüssige Krystalle, erblickt.

Schon bei meinen ersten Mitteilungen habe ich aber darauf hingewiesen[2]), dass stäbchenförmige Gestalt der Moleküle wegen der molekularen Stösse bis zu gewissem Grade Parallelrichtung herbeiführen müsste, (ähnlich wie lange Drahtstifte, die man in einer Schachtel schüttelt, gleiche Richtung anzunehmen streben), somit die Struktur der flüssigen Krystalle zu erklären geeignet sei. D. Vorländer[3]) schloss sich dieser Ansicht an, da er durch seine Bemühungen, weitere Stoffe mit flüssig-krystallinischen Modifikationen herzustellen, zu dem Ergebnis gekommen war, dass eine langgestreckte chemische Strukturformel die Bildung solcher Modifikationen begünstigt, was man so deuten kann, dass die Atome in den Molekülen solcher Stoffe kettenförmig aneinandergereiht sein müssen. Ferner schien ihm das optische-einachsige Verhalten der durch Anschmiegung an Glas erhaltenen homogenen halbisotropen Schichten dafür zu sprechen. Er sagt: „Damit erhält der Lehmann sche Vergleich der Moleküle krystallinisch flüssiger Substanzen mit Drahtstücken oder Blättchen, die sich bei der Bewegung in parallele Richtung stellen und so die Anisotropie bedingen, eine für die Theorie der Erscheinung wesentliche experimentelle Begründung".

Vorländers[4]) Ansicht unterscheidet sich aber von der meinigen ebenso wie diejenige von R. Schenck[5]) wesentlich dadurch, dass er trotz der Annahme der Existenz flüssiger Krystalle die alte Identitätstheorie der Aggregatzustände beizubehalten suchte, was nicht möglich ist, da eben die Moleküle der flüssigen Krystalle unmöglich mit den Gasmolekülen identisch sein können[6]).

---

[1]) Siehe O. Lehmann, Verh. d. Karlsr. nat. Ver. **25**, 41, 1912 u. **26**, 83, 1916.

[2]) Derselbe, Zeitschr. phys. Chem. **18**, 95, 1895; Ann. d. Phys. **12**, 319, 1903; Verh. d. D. phys. Ges. **8**, 143, 331, 1906; Phys. Zeitschr. **7**, 725, 1906; Die scheinbar lebenden Krystalle 1911, 26.

[3]) D. Vorländer, Zeitschr. phys. Chem. **61**, 166, 1908 u. Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2039 u. 2040, 1908.

[4]) D. Vorländer Krystallinisch-flüssige Substanzen, 1908.

[5]) R. Schenck, Krystallinische Flüssigkeiten und flüssige Krystalle 1905.

[6]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **20**, S. 77, 1906; Physik. Zeitschr. **8**, S. 42, 1906; Zeitschr. physik. Chem. **71**, S. 355, 1910; „Die neue Welt der flüssigen Krystalle" 1911, S. 73, 89, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. **6**, S. 219, 1914; Ann. d. Phys. **47**, 832, 1915.

Bose[1]) hat in gleicher Weise, natürlich erfolglos, die Vorstellung unter dem Namen „Schwarmtheorie“ weiter auszubauen versucht. Ein Schema für das Auftreten von zwei krystallinisch-flüssigen Phasen gewinnt er durch Einführung eines dreiachsigen Ellipsoides als Molekülform. In der trüben Phase sollen sich die grossen Achsen bereits parallel geordnet haben, während bezüglich der beiden anderen noch Unordnung besteht, in der klaren Phase soll auch für diese Ordnung eingetreten sein. Mit sinkender Temperatur müsste, da sich mit der (übrigens kaum merklichen) Annäherung der Moleküle die Stäbchenform der Moleküle mehr und mehr geltend macht, ein allmählicher Übergang der isotropen in die anisotrope Schmelze stattfinden; ebenso umgekehrt beim Erwärmen allmähliche Umwandlung der krystallinischen Flüssigkeit in die isotrope, wie W. Nernst[2]) durch die hier wiedergegebenen Fig. 29a—d erläutert.

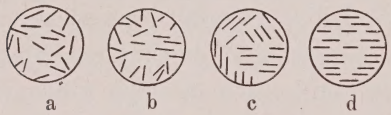


Fig 29.

Nach meiner Theorie, welche wie oben S. 262 dargelegt, Verschiedenheit der Moleküle annimmt, muss dagegen der Übergang ganz wie der Erstarrungsprozess ein plötzlicher sein, da es sich um Auskrystallisieren der flüssig-krystallinischen Modifikation aus der Lösung in der isotrop-flüssigen handelt und bei dem hohen Selbstreinigungsvermögen[3]) der flüssigen Krystalle nicht einmal an die Existenz einer „kritischen Lösungstemperatur“[4]) gedacht werden kann. Tatsächlich ist der Übergang der isotropen Schmelze in die krystallinisch-flüssige und umgekehrt immer ein sprungweiser; beide Phasen sind durch eine vollkommen scharfe Grenzfläche voneinander geschieden.

Schon aus diesem Grunde ist Boses Theorie unhaltbar; denn der Einwand, der sprungweise Übergang möchte ähnlich zu erklären sein wie die sprungweise Kondensation eines Dampfes nach der Theorie van der Waals, würde erst Bedeutung gewinnen, wenn diese letztere Erklärung wirklich gelänge. Vorläufig ist sie nicht einmal für den einfacheren Fall der Dampfkondensation mit den Tatsachen in Einklang[5]).

Die Bosesche Theorie steht ferner insofern mit den Tatsachen direkt in Widerspruch, als sie, wie speziell die Nernstsche Fig. 29c sehr deutlich erkennen lässt, annimmt, eine krystallinische Flüssigkeit bestehe (wie etwa ein Stück Marmor oder das Erstarrungsprodukt irgend einer Schmelze) aus

[1]) E. Bose, Phys. Zeitschr. **8**, 516, 1907; **9**, 708, 1908 u. **10**, 230, 1909.

[2]) W. Nernst, Theoretische Chemie. 7. Aufl. 1913, S. 666.

[3]) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **11**, S. 44, 1910; Umschau **14**, S. 940, 1910.

[4]) Betrachtungen über diesen allmählichen Übergang sind zuerst von mir angestellt worden, auch die Bezeichnung rührt von mir her. Vgl. O. Lehmann, Molekularphysik **2**, S. 208, 1889; J. Frick u. O. Lehmann, Physik. Technik, 6. Aufl. **1**, 408, S. 197, 1890; W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. II (2) **1**, S. 671, 1896.

[5]) G. Tammann, Ann. d. Phys. **37**, S 975, 1912; O. L., Zeitschr. phys. Chem. **71**, 355, 1910.

zahlreichen regellos gerichteten Krystallindividuen, derart, dass sich die Molekularstruktur beim Übergang von einem Individuum zum angrenzenden sprungweise ändert. Diese „Schwarmgrenzen" sollen sich in ununterbrochener Bewegung befinden[1]), falls sie nicht durch besondere Kunstgriffe einigermassen festgelegt werden, wie es durch Zusatz eines Lösungsmittels geschehen soll. Im Gegensatz hierzu hatte ich gefunden, dass flüssige Krystalle, welche in Berührung kommen, das Bestreben haben, zu einem Individuum von homogener Struktur zusammenzufliessen, und nur wie weiter unten näher dargelegt wird, Zwillingsbildungen, insbesondere in Form konischer Strukturstörungen (und radialer, ringförmiger oder lemniskatenartiger Gruppierung um Fäden) einigermassen dauernden Bestand haben können. Ein Vergleich der von mir 1904 gegebenen Photographien nach der Natur mit der obigen Fig. 29c nach Nernst ergibt nicht die geringste Ähnlichkeit. Von der von Bose angenommenen „ununterbrochenen Bewegung an den Strukturgrenzen" hat Niemand etwas gesehen.

Ferner müsste nach Boses Theorie bei Stoffen mit zwei flüssig-krystallinischen Modifikationen die der tieferen Temperatur entsprechende Modifikation optisch zweiachsig sein, was ebenfalls nicht zutrifft. Die von mir beigebrachten Beweise, dass Dimorphismus weder bei festen noch bei flüssigen Krystallen einfach durch verschiedene Art der Aggregation derMoleküle erklärt werden kann, sondern auf verschiedener Beschaffenheit der Moleküle beider Modifikationen beruhen muss, (S. 262) war Bose nicht in der Lage zu widerlegen.

Da sich Stäbchen am leichtesten parallel ihrer Längsrichtung verschieben, schloss ich zunächst, die innere Reibung flüssiger Krystalle müsse parallel ihrer Achse am geringsten sein[2]). Nachdem ich aber später erkannt hatte, dass gerade umgekehrt die Verschiebung am leichtesten senkrecht zur Längsachse der Krystalle stattfindet, wie es einem Aufbau aus Blättchen entspricht, nachdem sich ferner ergeben hatte, dass für die Orientierung der Moleküle nicht die von Schwerpunkt zu Schwerpunkt wirkenden Zentralkräfte, sondern Kräftepaare, wahrscheinlich magnetischer Natur, in Betracht kommen[3]), musste ich natürlich die alte Erklärungsweise fallen lassen und durch eine geeignete (Annahme einer Richtkraftoberflächenspannung neben der Zentralkraftoberflächenspannung) ersetzen[4]). Gleiches gilt natürlich für die Theorie von Bose; sie ist also auch aus diesem Grunde nicht haltbar.

Nach D. Vorländer und M. E. Huth[5]) zeigen alle von ihnen unter-

[1]) E. Bose, Physik. Zeitschr. **9**, S. 709, 1908.

[2]) O. Lehmann, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **8**, S. 143, 331, 1906; Physik. Zeitschr. **7**, S. 722, 789, 1906.

[3]) Derselbe, Physik. Zeitschr. **10**, S. 553, 1909; Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **15**, 420, 1913; **14**, 1131 Fig. 1; 1133 Fig. 3a, b, 1914; **15**, 617, 620, 1914; „Die neue Welt der flüssigen Krystalle", 1911, S. 346ff. Ann. d. Phys. **48**, 178, 1915.

[4]) Derselbe, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **16**, S. 443, 1914.

[5]) D. Vorländer u. M. E. Huth, Zeitschr. phys. Chem. **75**, 641, 1911; P. Gaubert, Compt. rend. **153**, 1158, 1911.

suchten flüssigen Krystalle mit Schillerfarben (vgl. S. 348) negative Doppelbrechung, solche ohne Schillerfarben positive. Nun macht E. Dorn[1]) darauf aufmerksam, dass wenn man sich die Doppelbrechung lediglich durch die Gestalt der Moleküle im Sinne der Theorie von Wiener[2]) hervorgebracht dächte, hieraus folgen würde, dass die Moleküle der farbenschillernden flüssigen Krystalle blättchenförmig sein müssten, die der übrigen stäbchenförmig. Meine Ansicht (l. c.) ist eine andere.

M. Born[3]), welcher ebenso wie E. Riecke[4]) die Stäbchen durch lange Dipole ersetzte und die Wirkung der Wärme auf dieselben nach Analogie der Theorie des Magnetismus von P. Langevin[5]), P. Weiss[6]) und P. Debye[7]) berechnete, bemerkt dabei ausdrücklich: „Die Theorie setzt voraus, dass die Moleküle beim Eintreten des anisotropen Zustandes unverändert bleiben", d. h. er schliesst sich der Identitätstheorie an (welche ich widerlegt zu haben glaube), ohne aber dieselbe konsequent durchführen zu können; denn er sagt: „Häufig sind mehrere anisotrope Phasen vorhanden; hier bleibt keine andere Erklärungsmöglichkeit, als dass es sich um zwei verschiedene Moleküle handelt". ... „Nach der hier vertretenen Ansicht müsste jede Flüssigkeit, deren Moleküle Dipole sind, unterhalb einer gewissen Temperatur die Eigenschaften eines „flüssigen Krystalls" haben..."

Dies steht nicht in Einklang mit dem seltenen Auftreten der flüssigen Krystalle. Er macht weiter selbst darauf aufmerksam[8]), dass im Fall plötzlicher Parallelrichtung der Moleküle (z. B. durch Anschmiegung oder Magnetismus) an den Endflächen elektrische Ladungen zum Vorschein kommen müssten. Gleichzeitig müsste die Dichte wegen Ordnung der Moleküle kleiner werden. Auch davon ist nichts bekannt geworden.

Gegen meine von solchen Bedenken freie andere Annahme[9]), die Moleküle verhielten sich wie astatische Magnetsysteme (Systeme kreisender Elektronen) lässt sich zwar ebenso wie gegen Debye's Wasserstoffmolekülmodell der Einwand geltend machen, dass von solchen eine elektromagnetische Strahlung ausgehen müsste, doch kann die Schwierigkeit beseitigt[10]) werden.

Welche dieser Theorien man nun auch annehmen mag, in jedem Fall wird die durch die molekulare Richtkraft bedingte anisotrope Struktur auch

---

[1]) E. Dorn, Phys. Zeitschr. **11**, 777, 1910.

[2]) O. Wiener, Phys. Zeitschr. **5**, 332, 1904; Ber. d. Sächs. G. d. Wiss. **61**, 113, 1909.

[3]) M. Born, Berl. Akad. **30**, 614, 1916.

[4]) E. Riecke, Ann. d. Phys. **3**, 345, 1900.

[5]) P. Langevin, Ann. de Chim. et de Phys. (8), 1905, **4**, S. 7.

[6]) P. Weiss, Compt. rend. **143**, (2), 1906, 1136.

[7]) P. Debye, Phys. Zeitschr. **13**, 97, 1912.

[8]) M. Born u. F. Stumpf, Berl. Ber. **40**, 1043, 1916.

[9]) O. Lehmann, Molekularphysik **2**, 393, 1889; Phys. Zeitschr. **10**, 553, 1909; Die neue Welt d. flüssigen Krystalle 1911, S. 347 u. ff.; Prometheus **25**, 4, Fig. 3, 1913.

[10]) P. Debye, Sitzb. Münch. Ak. 1915; O. Lehmann, Verh. d. Karlsr. nat. Ver. **26**, 161, 1916.

Anisotropie der thermischen Bewegung zur Folge haben, die sich allerdings bisher nicht experimentell beweisen liess, da die Brownsche Wimmelbewegung, durch welche sie zum Ausdruck kommen müsste, in den flüssigen Krystallen schwer festgestellt werden kann (S. 287). Die genaue Kugelform, welche, wie weiter unten genauer dargelegt wird, freischwebende flüssige Krystalle von Paraazoxyphenetol annehmen, ist jedenfalls genau so wie die Kugelform der Plateauschen Öltropfen eine Folge der Gleichheit der Oberflächenspannung an allen Punkten der Oberfläche. Da die Struktur der letzteren, wie aus dem optischen Verhalten hervorgeht, keineswegs überall dieselbe ist, insofern an einzelnen Punkten die Auslöschungsrichtungen radial liegen, an andern parallel, so ist man genötigt anzunehmen, die Struktur sei auf die Grösse der Oberflächenspannung ohne Einfluss, diese hänge wie bei isotropen Flüssigkeiten nur von den zwischen den Molekülen wirkenden Zentralkräften, nicht von den Kräftepaaren oder Richtkräften ab. Ist gleiches auch für schleimig-krystallinische Flüssigkeiten zutreffend, so muss z. B. bei Stäbchenform eines solchen Krystalls an den Enden ein Kapillardruck wirken, welcher das Stäbchen zur Kugel zusammenzudrücken sucht. Da nun aber Gleichgewicht vorhanden ist, muss dem Kapillardruck eine gleichgrosse Kraft entgegenwirken, die nach dem Gesagten jedenfalls nicht, wie ich anfänglich annahm, Elastizität[1]) sein kann. Da die Oberflächenspannung eine Wirkung der Kohäsion ist, welcher die thermische Bewegung der Moleküle, (die abstossende Kraft der Wärme) das Gleichgewicht hält, so ist zu schliessen, letztere sei nach verschiedenen Richtungen infolge der anisotropen Struktur, welche auch die Bewegung der Moleküle beeinflusst, verschieden; in dem genannten Beispiel in der Achse des Stäbchens etwas grösser, derart, dass wenn anfänglich die Oberfläche kugelförmig war, eine Ausbeulung durch die molekularen Stösse bis zur Stäbchenform stattfindet, worauf dann der geweckte Kapillardruck dem Überschuss der Expansivkraft das Gleichgewicht hält. Dieser Deutung steht entgegen, dass der für tropfbar-flüssige Krystalle geltende Satz von der gleichmässigen Grösse der Oberflächenspannung nicht ohne weiteres auf die schleimig-flüssigen Krystalle übertragen werden kann. Es ist denkbar und wahrscheinlich, dass bei diesen, deren molekulare Richtkräfte beträchtlich sind, zu der Zentralkraft-Oberflächenspannung noch eine Richtkraft-Oberflächenspannung hinzukommt[2]), deren Grösse mit dem Orte der Oberfläche wechselt, so dass Ausbreitungsbewegungen, also Strömungen infolge der Differenzen der Oberflächenspannung eintreten müssen bis die Oberfläche eine Gestalt angenommen hat, bei der diese Differenzen verschwinden.

Weitere Untersuchungen haben aber gezeigt[3]), dass bei genau gleicher Beschaffenheit und Form der Oberfläche die Gestaltungskraft sehr wesentlich

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **17**, 728, 1905.
[2]) Derselbe, Verh. d. D. phys. Ges. **16**, 443, 1914; P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. **48**, 360, 1915.
[3]) Derselbe, Ann. d. Phys. **48**, 764, Anm. 2, 1915.

von der inneren Struktur abhängt. Demnach erscheint die Gestaltungskraft keineswegs allein als eine Oberflächenwirkung, sie ist vielmehr eine von innen heraus wirkende Kraft, eine Resultante der Richtkraftoberflächenspannung und der thermischen Bewegung, welche bei dem Vorgang der spontanen Homöotropie nicht nur eine bestimmte Struktur, sondern zugleich eine bestimmte äussere Form zu erzeugen sucht und solange Bewegung hervorruft, bis diese erreicht ist[1]).

Wäre nur die Anisotropie der thermischen Bewegung, d. h. der Expansivkraft, die Ursache, so würde beim Zusammenpressen eines stäbchenförmigen flüssigen Krystalls zu einer Kugel die aufgewandte mechanische Arbeit in Wärme umgesetzt, (wie beim Füllen eines Druckluftkessels), und beim Ausrecken der Kugel zum Stäbchen durch die Gestaltungskraft würde ein gleicher Betrag von Wärme in Bewegungsenergie umgesetzt (wie beim Ausströmen der komprimierten Luft aus dem Druckluftkessel). Ist aber auch Richtkraftoberflächenspannung beteiligt, so würde beim Zusammendrücken des Krystalls ein Teil der Arbeit in potentielle Oberflächenenergie umgesetzt und beim Ausrecken der Kugel aus dieser zurückgewonnen.

Verzerrung der Form, z. B. Biegung eines stäbchenförmigen Krystalls, weckt also eine Reaktionskraft, die keineswegs mit Elastizität zusammenhängt, denn sie setzt die aufgewandte Arbeit in Wärme und Oberflächenenergie um, nicht in elastische Spannung, die eine innere Energie des Körper ist. Insofern die Gestaltungskraft auf dem Bewegungszustand aller Moleküle beruht, ist sie eine aus dem Innern des Körpers entspringende Kraft (wie z. B. die Muskelkraft der Organismen), nicht eine Oberflächenwirkung, wie die sog. Kapillarkräfte und die den Aufbau der festen Krystalle (allein) bewirkende Krystallisationskraft, eine Wirkung der molekularen Richtkraft über deren Grösse die Meinungen allerdings noch stark auseinandergehen[2]).

9. Bewegung durch Parallelrichtung beim Zusammenfliessen.

Kommen zwei freischwebende gleichartige flüssige Krystalle von verschiedener Orientierung in Berührung, so drehen sie sich zunächst, bis sie parallel geworden sind und fliessen dann zu einem Individuum zusammen, dessen Rauminhalt natürlich gleich dem der beiden Komponenten ist, das also grössere Länge besitzt wie letztere, wie Fig. 30a—e schematisch für Kryställchen von Ammoniumoleathydrat andeutet.

Die lebhaften Bewegungserscheinungen beim Zusammenfliessen der aus alkoholischer Lösung beim Erkalten sich ausscheidenden Schmierseifekryställ-

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **48**, 182, 1915.

[2]) Derselbe, Molekularphysik **1**, 345, 1888; Flüssige Krystalle 1904, 137; Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911, 330; W. Bornhardt, Arch. f. Lagerstättenforsch. 1910, 213; W. Bruhns u. W. Mecklenburg, Jahrb. d. n. geol. Ver. Hannover **6**, 92, 1913 u. a.

chen, welche ich auch kinematographisch aufgenommen habe[1]), sind durch diesen Vorgang bedingt. Die Kryställchen scheinen gewissermassen lebendig zu sein und heftig miteinander zu kämpfen, wobei immer der Stärkere den Schwächeren zwingt, sich in seine Richtung zu drehen und sich an ihn anzugliedern.

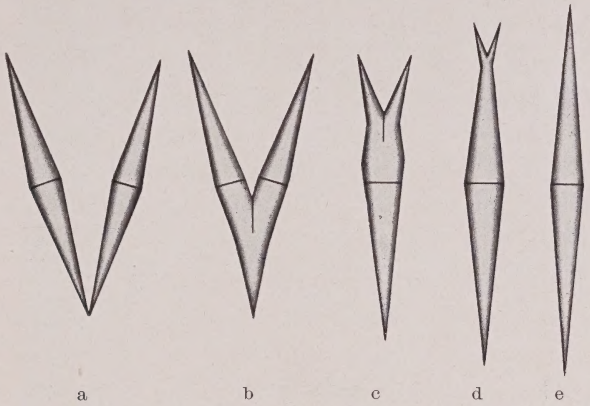


Fig. 30.

Insofern nach obigem die Gestaltungskraft auf der Anisotropie der thermischen Bewegung beruht, muss man in letzterer auch die Quelle der bei solchem Zusammenfliessen der flüssigen Krystalle auftretenden Bewegungs-

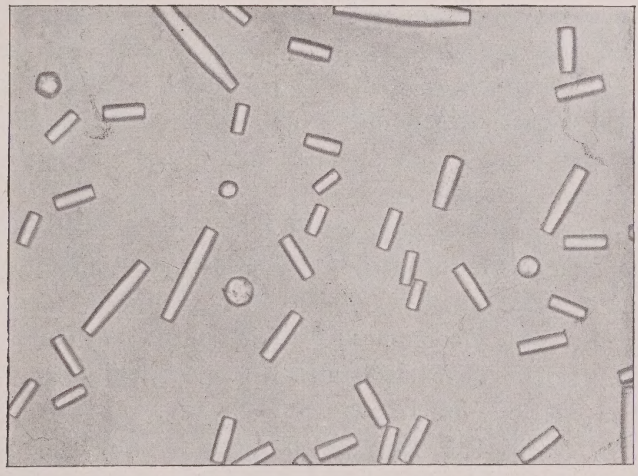


Fig. 31.

energie sehen. Diese würde also aus Wärmeenergie entspringen, aber nicht so wie bei einer thermodynamischen Maschine (da keine Temperaturdifferenz dazu nötig ist), sondern ähnlich wie bei der einfachen Ausdehnung eines kom-

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **48**, Taf. IV, Fig. 1, 1915. Der Film ist (nach dem Kriege) zu beziehen von Firma Ernemann-Werke, A.-G., Dresden A, Schandauerstr. 48.

primierten Gases, wobei ebenfalls die erzeugte Bewegungsenergie der verschwundenen Wärme genau äquivalent ist. Die Krystalle müssen also bei der Bewegung eine schwache Abkühlung erfahren.

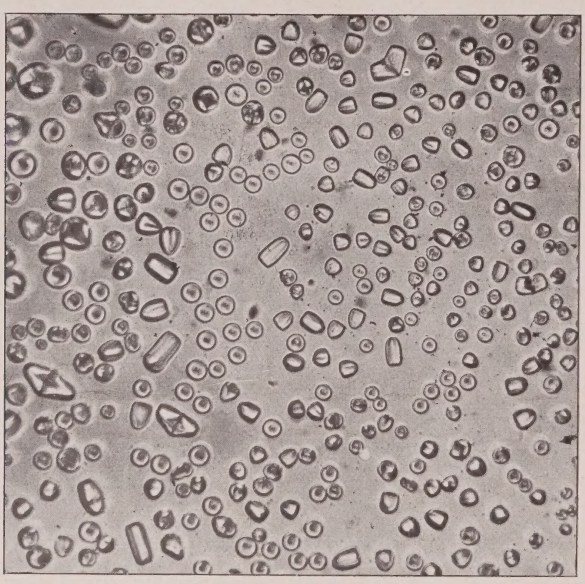


Fig. 32.

Reiner Paraazoxybenzoesäureäthylester aus Xylol krystallisierend und noch besser reiner Paraazoxyzimtsäureäthylester aus geschmolzenem Piperin sich ausscheidend, eventuell auch Mischungen beider Stoffe[1]), können durch Zusammenfliessen kurze oder lange, zuweilen durch das ganze Gesichtsfeld des Mikroskops sich erstreckende zylindrische flüssige Krystalle mit ebenen Endflächen bilden (Fig. 31).

Häufig zeigen die flüssigen Krystalle eine Verschiedenheit beider Enden (Fig. 32), welche der Hemimorphie bei festen Krystallen entspricht und durch einseitige Beschaffenheit der Moleküle gedeutet werden muss. Sind diese, wie angenommen, blättchenförmig, so kann man sie sich etwa teller- oder schüsselförmig vorstellen, also auf der einen Seite konvex auf der anderen konkav.

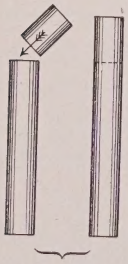


Fig. 33.

Auch beim Zusammenfliessen kommt die Verschiedenheit zum Ausdruck, insofern dasselbe nur dann vollkommen stattfindet, wenn die Komponenten gleichsinnig gerichtet zusammenfliessen, während sonst die weiterunten zu besprechenden konischen Störungen auftreten. Kommen zwei halbisotrope Zylinder derart in Berührung, dass der eine nach der Parallelrichtung die

[1]) Deren flüssig-krystallinische Modifikationen wurden von Vorländer aufgefunden. Besonders lange Stäbchen entstehen bei Zusatz von Cholesterylcinnamylat und Cholesterin.

Verlängerung des andern darstellt, so tritt keine Verschiebung der Moleküle ein, die Zylinder haften einfach aneinander, einen längeren Zylinder bildend, wie die Figuren 33 bzw. 34 (hemimorphe Krystalle, optische Achse gestrichelt) andeuten.

Beim Zusammenfliessen paralleler gleichgerichteter Stäbchen in Nebeneinanderstellung resultiert ein gleichlanges Stäbchen von doppeltem Querschnitt, die Moleküle bleiben also einfach nebeneinander gelagert, sie schieben sich nicht zwischeneinander, denn dies müsste Änderung der Länge zur Folge haben (Fig. 35).

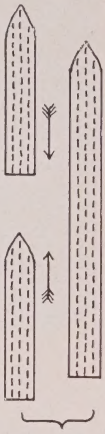


Fig. 34.

Beim Zusammenfliessen in gekreuzter Stellung (Fig. 36 u. 37) oder auch in spitzwinklig schiefer (in den Figuren punktiert) tritt zunächst mit einem Ruck Parallelstellung ein (s. S. 299, Fig. 42 a, b), sodann Vereinigung zu einem einzigen Stäbchen.

Bei seitlichem Einfliessen eines kurzen Stäbchens in ein längeres erhält letzteres einen symmetrisch gestalteten Wulst (Fig. 38), was erkennen lässt, dass sich die Blättchen ausserordentlich leicht parallel ihrer Fläche verschieben, andererseits aber sofort gewissermassen „einschnappen", sobald ihre Achsen (die zentralen Normalen) übereinstimmend geworden sind, denn der Wulst zeigt übereinstimmende Auslöschung mit der übrigen Masse des Stäbchens.

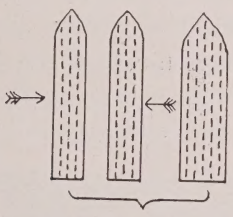


Fig. 35.

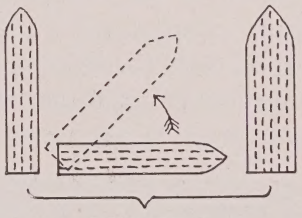


Fig. 36.

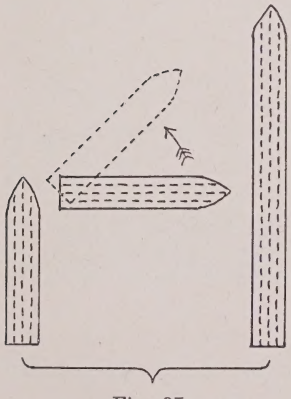


Fig. 37.

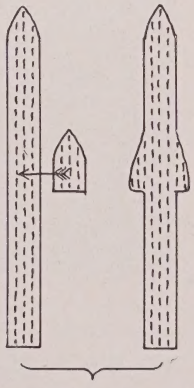


Fig. 38.

Nach dem was über die Wirkung der Gestaltungskraft gesagt wurde, müsste der im letztbesprochenen Fall gebildete Wulst allmählich von selbst

wieder verschwinden und der Krystall nicht nur normale Struktur, sondern auch normale Form annehmen. Das geschieht nun im allgemeinen nicht, ja durch Einfliessen zahlreicher kleiner Krystalle können komplizierte puppenartige Gebilde entstehen, wie solche die Figuren 39 u. 40 in natürlichem

Fig. 39.

Licht und Fig. 41 zwischen gekreuzten Nikols nach der Natur photographiert darstellen. Schon diese Erscheinung weist darauf hin, dass die Struktur der durch Zusammenfliessen entstandenen Krystalle im allgemeinen nicht immer so homogen sein wird, wie zunächst angenommen wurde.

Fig. 40.

10. Durch Anschmiegung erzwungene Halbisotropie.

Die Erkennung der flüssig-krystallinischen Natur der trüben Schmelze von Reinitzers Cholesterylbenzoat, deren Untersuchung der Beobachtung der ersten flüssigen Krystalle bei Ammoniumoleat voranging, war anfänglich

unmöglich gemacht durch das Auftreten einer bis dahin unbekannten Wirkung der Adsorptionskraft des Glases (auf die Moleküle flüssiger Krystalle), der ich die Bezeichnung „Anschmiegung“ gegeben habe, weil man sich die Vorstellung machen kann, die Moleküle seien blättchenförmig und würden durch die Adsorptionskraft gezwungen, sich der Oberfläche des Glases anzuschmiegen. Bezeichnet man die Normalen zu diesen Blättchen als Hauptachsen, so kann man auch sagen, die Hauptachsen hätten ein Bestreben sich senkrecht zum Glase zu stellen (aufzurichten).

Fig. 41.

Ist die Substanz optisch einachsig, so hat die optische Achse natürlich die Richtung der Hauptachsen der Blättchen, die zwischen Objektträger und Deckglas befindliche Schicht wird sich somit wie eine senkrecht zur optischen Achse geschliffene feste Krystallplatte verhalten, d. h. bei Drehung zwischen gekreuzten Nikols dunkel bleiben, so dass man sie für isotrop halten könnte.

Diese Täuschung ist in der Tat bei Cholesterylbenzoat eingetreten; der Entdecker desselben hielt (ebenso wie ich selbst anfänglich) die flüssig-krystallinische Modifikation, weil sie abgesehen von einzelnen Stellen, die von ihm als suspendierte feste Kryställchen gedeutet wurden, zwischen gekreuzten Nikols dunkel blieb, für eine isotrope Flüssigkeit. Erst meine fortgesetzten Versuche, die Form und Natur der vermeintlichen darin suspendierten Kryställchen festzustellen, führten zur Erkenntnis, dass ein Unterschied zwischen diesen und der umgebenden Flüssigkeit nicht besteht, dass es sich nur um verschiedene Orientierung derselben krystallinischen Substanz handelt[1]).

Zu klarer Erkenntnis der Anschmiegung kam ich erst bei Untersuchung des Ammoniumoleats[2]).

---

[1]) In meiner ersten Mitteilung Zeitschr. phys. Chem. **4**, 469, 1889, in welcher erklärt ist, die trübe Schmelze sei nicht eine Suspension fester Kryställchen (einer physik. isomeren Modifikation) in der gewöhnlichen isotropen Schmelze, sondern eine einheitliche enantiotrope Modifikation, deren Krystalle fliessen können und auch die scheinbar isotrope (halbisotrope) Schmelze bilden, sind die Krystalle noch zu den sehr plastischen festen Krystallen gerechnet und deshalb nicht flüssige, sondern „fliessende“ Krystalle genannt.

[2]) O. Lehmann, Wied. Ann. **56**, 786, 1895; Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 95, 1895; Ann. d. Phys. **12**, 332, 1903; **19**, 410, 1906; Phys. Zeitschr. **7**, 579, 1906; Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 3782 Anm. 1908; Sitzb. d. Heidelb. Ak. 1911, Nr. 22, 16; 1913 Nr. 13, 15 Anm., 28; Physik. Zeitschr. **17**, 241 Anm., 1916.

Davon, dass eine an das Glas angeschmiegte Schicht immer noch doppelbrechend ist, kann man sich überzeugen, indem man sie zwischen gekreuzten Nikols schief hält oder mit einer Präpariernadel auf das Deckglas drückt, wobei plötzliches Aufblitzen eintritt[1]). Beobachtet man sie im konvergenten Lichte, so sieht man das bekannte schwarze Kreuz einachsiger Krystalle mit Farbenringen, wie zuerst Wallerant feststellte[2]). Schöne Photographien solcher Kreuze bei andern flüssigen Krystallen haben D. Vorländer und H. Hauswaldt gewonnen[3]), welch letzterer schon zuvor einen grossen Atlas der Interferenzerscheinungen im polarisierten Licht bei festen Krystallen in seinem Privatlaboratorium hergestellt und durch seine Hausdruckerei vervielfältigt hatte.

Um bei schwach doppelbrechenden flüssigen Krystallen zahlreiche Farbenringe zu erhalten, empfiehlt es sich, mehrere Schichten aufeinanderzulegen, da jede einzelne nur dünn sein kann.

D. Vorländer und W. Kasten[4]) fanden in dem Äthoxybenzalamino-α-Äthyl- (bzw. Methyl-)zimtsäureäthylester krystallinische Flüssigkeiten, bei welchen auch bei relativ dicken Schichten noch Anschmiegung an das Glas eintritt, wobei sie dann, da solche Schichten homogen sind, klar durchsichtig erscheinen wie Wasser und mittelst des Ultramikroskops untersucht „optisch leer", während sie sonst infolge der unten zu besprechenden konischen Strukturstörungen, die ähnlich wie Schlieren regellose Zerstreuung des Lichtes bedingen, trüb erscheinen, im Ultramikroskop hell leuchtend[5]). Wird die klare Schicht durch Verreiben mit einer Nadel oder mittelst des Deckglases inhomogen gemacht, so wird sie trüb, so dass man also eine krystallinische Flüssigkeit auf diese Art ganz nach Belieben in den klaren oder trüben Zustand versetzen kann. Die Trübung kann somit unmöglich auf einer Inhomogenität in der chemischen Zusammensetzung beruhen.

Ich selbst konnte die „Anschmiegung" an das Glas, sowie auch an andere glatte feste Körper, selbst Krystalle, z. B. Glimmer, bei zahlreichen andern krystallinisch-flüssigen Substanzen beobachten. Im allgemeinen konnte sie durch gewisse fremde Beimischungen begünstigt werden, welche vermutlich die molekulare Richtkraft beeinträchtigen und deshalb die Wirkung des Glases stärker hervortreten lassen (z. B. bei Mischungen von Cholesterylchlorid und Cholesterylcinnamylat vgl. S. 348).

Stearinsäurecholesterylester zeigte zwischen Glimmerblättchen keine Anschmiegung, wohl aber zwischen Glasplatten. Eine Mischung von gleichen

[1]) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **11**, 582, 1910.

[2]) F. Wallerant, Compt. rend. **143**, 694, 1906.

[3]) D. Vorländer, Zeitschr. phys. Chem. **61**, 166, 1908; **85**, 701, 1913; D. Vorländer und H. Hauswaldt, Nova acta, Halle 1909.

[4]) D. Vorländer u. W. Kasten, Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2033, 1908.

[5]) Die von Vorländer geäusserte Ansicht, die Trübung sei bedingt durch die „Lichtbrechung an einzelnen verschieden gerichteten Krystallfragmenten" ist indes nicht zu treffend; es handelt sich um „konische Störungen" (S. 304).

Teilen Cholesterylchlorid und Paratolylcholesterinäther zeigte die Erscheinung nicht zwischen Gipsplatten, wohl aber zwischen Glimmerblättchen[1]).

Vorländer[2]) beobachtete die Erscheinung auch bei Platten von Quarzglas, Platin und sogar an Quecksilberoberflächen.

Versucht man eine halbisotrope Schicht von Ammoniumoleathydrat in alkoholischer Lösung fortwachsen zu lassen, so bleibt die Umgrenzung immer gerundet; man sieht keine Ecken hervortreten wie beim Fortwachsen einer festen Krystalltafel oder wie bei den kleinen schlank-oktaedrischen Kryställchen des Stoffs, die sich von selbst in der Lösung ausscheiden. Das ist selbstverständlich, weil die regellose Lage der Nebenachsen der Moleküle keine molekulare Treppenbildung zustande kommen lässt, wie sie für die Bildung von Krystallflächen nötig ist[3]).

Gewöhnlich verwende ich zur Demonstration der Anschmiegung sehr dünne Schichten von Anisalamidoazotoluol, dessen flüssig-krystallinische Modifikation gleichfalls von Vorländer aufgefunden worden ist.

11. Die Aufrichtung flüssiger Krystalle an festen Flächen.

Ganz ebenso wie bei einer ausgedehnten flüssig-krystallinischen Schicht muss natürlich auch Anschmiegung eintreten, wenn ein einzelner flüssiger Krystall, welcher frei in der Lösung oder in einer indifferenten Flüssigkeit schwebt, mit der Glasoberfläche des Objektträgers oder des Deckglases in Berührung kommt. Ist er zu dieser schief gerichtet, so muss zunächst Drehung in die senkrechte Stellung „Aufrichtung“ erfolgen, wie Fig. 42 a u. b an-

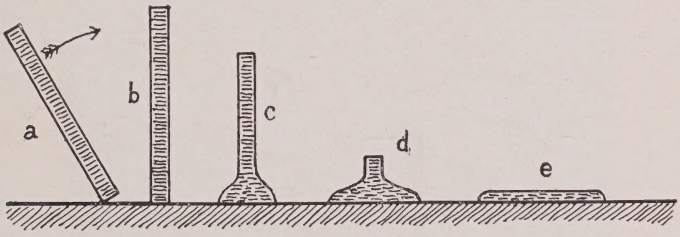


Fig. 42.

deuten; denn für die Wirkung der Expansivkraft, die an allen Stellen im Innern des Krystalls dieselbe sein muss, ist natürlich gleichgültig, ob ein Teil des Krystalls auf dem Glas zerflossen ist oder nicht. Wirkt sie also im letzteren Fall gestaltend derart, dass die Längsachse des Krystalls senkrecht zu den Molekülblättchen steht, so muss es auch im ersteren Fall zutreffen.

---

[1]) O. Lehmann, Phys. Zeitschr. **11**, 581, 1910.

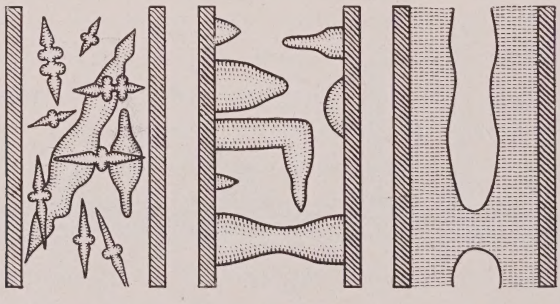
[2]) D. Vorländer, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 2043, 1908.

[3]) Nach Vorländers Ansicht (S. 286 Anm.) müsste allerdings der Rand nicht stetig gekrümmt, sondern eckig sein.

Der Krystall nimmt sodann Formen an, wie sie die Fig. 42 b, c, d, e zeigen. Durch diesen Vorgang wurden die ersten Beobachtungen bei Ammoniumoleathydrat erschwert, weil die ins Auge gefassten Kryställchen nach einiger Zeit anscheinend spurlos verschwanden, indem sie sich da, wo sie mit dem Glase in Berührung kamen, auf diesem in beschriebener Art zu einer zwischen gekreuzten Nikols unsichtbaren Schicht ausbreiteten. Sehr deutlich kann man die Ausbreitung der Kryställchen auf dem Glas bei Lecithin sehen, wie die Fig. 43 nach der Natur photographiert zeigt[1]). Die kleinen Scheibchen sind im Zerfliessen begriffene Krystalle.

Fig. 43.

Besonders schön lässt sich die Wirkung beobachten beim Einbringen der flüssigen Krystalle ausscheidenden Lösung von Ammoniumoleathydrat in eine Kapillare[2]). Man sieht, wie die Figg. 44 a — c schematisch andeuten, die erst regellos gerichteten Kryställchen sich senkrecht zur Glaswand stellen und schliesslich zu einem homogenen, später überall gleich dicken Überzug auf dieser verschmelzen. Der Überzug kann so dick wer-



a b c

Fig. 44.

den, dass nur noch ein sehr feiner Faden von Lösung in der Achse der Röhre übrig bleibt, ja es kann auch dieser verschwinden, so dass man eine Säule krystallinischer Flüssigkeit hat, in welcher überall die optische Achse

[1]) Das Bild ist in natürlichem Licht aufgenommen; O. Lehmann, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1912, Nr. 13, 18; siehe auch P. Gaubert, Compt. rend. **151**, 532, 1910.

[2]) Es ist dabei notwendig, dass sich die Krystalle aus alkoholischer Lösung ausscheiden. Presst man einfach Ammoniumoleathydrat ohne Alkohol durch die Kapillare, so tritt keine Anschmiegung ein, da dann die Moleküle am Glase sich nicht frei drehen können.

radial steht, in welcher sich also die blättchenförmigen Moleküle der Wandung parallel in konachsialen Zylindern angeordnet haben.

Dieser Struktur entsprechen die Erscheinungen zwischen gekreuzten Nikols[1]), insofern, wenn die Achse der Kapillare 45° mit den Nikolhauptschnitten bildet, ein System der Achse paralleler farbiger Interferenzstreifen

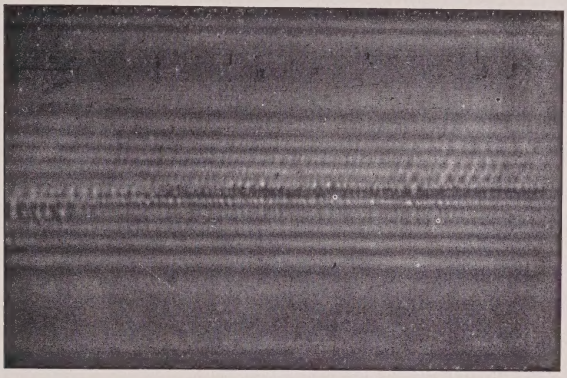


Fig. 45.

auftritt, wie es Fig. 45 nach der Natur photographiert darstellt oder wie Fig. 46, wenn nur die Hälfte der Röhre ganz mit Ammoniumoleat ausgefüllt ist, die andere Hälfte nur einen Wandbelag und in der Achse Lösung ent-

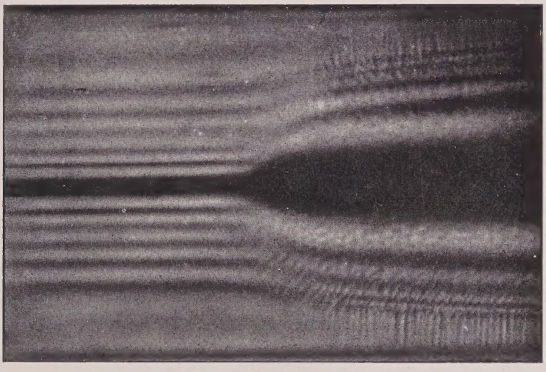


Fig. 46.

hält. Auch mit Lecithin, Cholesterylbenzoat, Anisalamidoazotoluol, Anisalparamidozimtsäureester u. a. Stoffen kann der Versuch ausgeführt werden, in den letzteren Fällen, nur wenn die Kapillare sehr enge und frisch hergestellt ist.

[1]) O. Lehmann, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22, S. 17.

Lässt man die Masse strömen[1]), so bleiben die Interferenzstreifen ungeändert (auch in gebogenen Röhren), obschon in der Rohrachse die Strömungsgeschwindigkeit eine grössere sein muss als in der Nähe der Wandung, so dass, wenn die Moleküle einachsige Stäbchen wären, wie ich früher angenommen hatte[2]), beobachtet werden müsste, dass sie sich bei genügender Strömungsgeschwindigkeit schief stellen. Der Versuch spricht also dafür, dass sich die Moleküle verhalten wie Blättchen, die leicht aneinander gleiten, weshalb eine „Gleitfläche" senkrecht zur optischen Achse existiert.

Kommt ein flüssiger Krystall mit einer geeigneten anisotropen Fläche in Berührung, z. B. einer Krystallfläche der festen Modifikation derselben Substanz, so schmiegen sich selbstverständlich die Molekülblättchen nicht einfach so an wie an Glas, sondern nehmen eine ganz bestimmte Orientierung zu den festen Molekülen ein. In diesem Fall kann sich also der flüssige Krystall nicht einfach gemäss Fig. 44 senkrecht zur festen Krystallfläche stellen; seine Längsrichtung wird sich vielmehr unter bestimmten Winkeln zu den Achsen des festen Krystalls einstellen müssen, wobei natürlich der Fall, dass diese Stellung auf der Krystallfläche senkrecht steht, nicht ausgeschlossen ist. Umgekehrt werden sich feste Krystallflitter, die mit einem flüssigen Krystall in Berührung kommen, in bestimmte Stellung gegen diesen drehen.

12. Anschmiegung flüssiger Krystalle an Tropfen und Blasen.

Insofern Glas wie oben (S. 263) dargelegt, als überkühlte Schmelze betrachtet werden kann, lässt sich erwarten, dass Anschmiegung auch an der Oberfläche anderer sowohl überkühlter, wie nicht überkühlter Flüssigkeiten eintreten wird. Dies trifft in der Tat zu.

Scheiden sich flüssige Kryställchen innerhalb von isotropen Tropfen aus, oder kommen sie mit solchen in Berührung, so breiten sie sich unter

a b c

Fig. 47.

Anschmiegung an der Oberfläche aus Fig. 47 a, b, c, so dass diese allmählich sich mit einer homogenen flüssig-krystallinischen Haut umgibt, derart, dass

[1]) Am bequemsten, indem man ein Ende der geschlossenen Kapillare mit den Fingern erwärmt, so dass die dort vorhandene Luft sich ausdehnt oder indem man die offene Kapillare mit dem Blasröhrchen des Mikroskops verbindet und abwechselnd bläst und saugt.

[2]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**, 704, 1900; Phys. Zeitschr. **14**, 1131 Fig. 1, 1913; s. a. D. Vorländer, Ber. d. D. chem.-Ges. **30**, 1970, 1907 und oben S. 289.

die optische Achse in dieser überall radial steht, das Gebilde also zwischen gekreuzten Nikols ein schwarzes Kreuz gibt, ähnlich wie Sphärokrystalle, doch mit anderem farbigem Ringsystem[1]). Ist die Haut sehr dünn, so zeigen derartige Zellen mit flüssig-krystallinischen Wänden trotz ihrer Dicke nur das Grau I. O., wodurch sie ohne weiteres von massiven Sphärokrystallen zu unterscheiden sind. Zwei solche Zellen können natürlich zusammenfliessen, ebenso drei oder mehrere, wodurch schaumartige flüssig-krystallinische Massen entstehen, deren Struktur an die mancher organisierter Stoffe erinnert[2]).

Ch. P. White[3]) erhielt solche beim Erhitzen von Cholesterin mit Glycerin, Phosphorsäure, Cetylalkohol, Mono- und Dipalmitin; ferner auch durch Vermischen der Lösungen von Alkalien mit Fettsäuren oder Cetylalkohol oder durch Eintragen eines Gemisches von Cholesterin und Fettsäure in Wasser. Bei einem Gemische von Stearinsäure, Palmitinsäure, Cholesterin und Glycerin, in welchem sich bei der Abkühlung Tröpfchen ausscheiden, tritt die in den Figuren 47a — c dargestellte Ausbreitung sehr deutlich ein; man betrachtet zwischen gekreuzten Nikols nebeneinander völlig schwarze, d. h. isotrope, graue, weisse, gelbe rote Tropfen und auch solche mit mehreren farbigen Ringen, je nach der Dicke der flüssig-krystallinischen Haut. Ein schwarzer Tropfen kann plötzlich weiss werden (mit schwarzem Kreuz), wenn er mit einem frei in der Flüssigkeit ausgeschiedenen flüssigen Krystall oder mit einem anderen bereits überzogenen Tropfen in Berührung kommt.

Auch Mischungen von Cholesterin mit Cetylalkohol oder Elaidinsäure und sehr wenig Alkohol sind brauchbar.

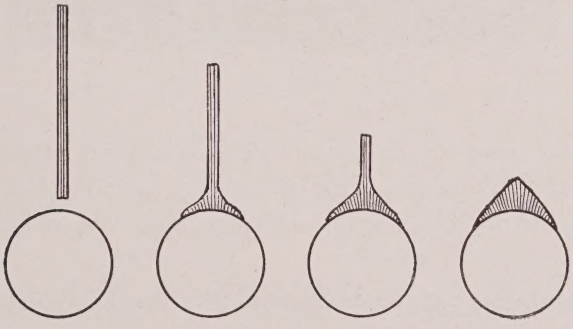


Fig. 48.

Flüssige Krystalle, die mit der Oberfläche von Luftblasen in Berührung kommen, schmiegen sich ebenfalls an diese an und zerfliessen zu homogenen Häuten, wie Fig. 48 a—d schematisch zeigt. Fig. 49 gibt eine Photographie

[1]) O. Lehmann, Biolog. Zentralbl. **28**. 481. 1908.

[2]) Derselbe, Verh. d. D. physik. Ges. **10**. 321. 407. 1908; Ann. d. Phys. **43**. 125. **44**. 975. 1914; Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1913, Nr. 13. S. 22; Zeitschr. f. Krystallogr. **52**. 600. 1913.

[3]) Ch. P. White, Medical Chronicle, March 1908.

von Ammoniumoleathydrat, welches um Luftblasen in alkoholischer Lösung herumgeflossen ist, zwischen gekreuzten Nikols.

Gleiches gilt natürlich für die an Luft grenzende freie Oberfläche von Lösungen oder Schmelzen, aus welchen sich flüssige Krystalle ausscheiden. Sie überdecken sich zuweilen mit einer flüssig-krystallinischen Haut, die sehr dünn sein kann und deren optische Achse überall senkrecht zur Fläche steht,

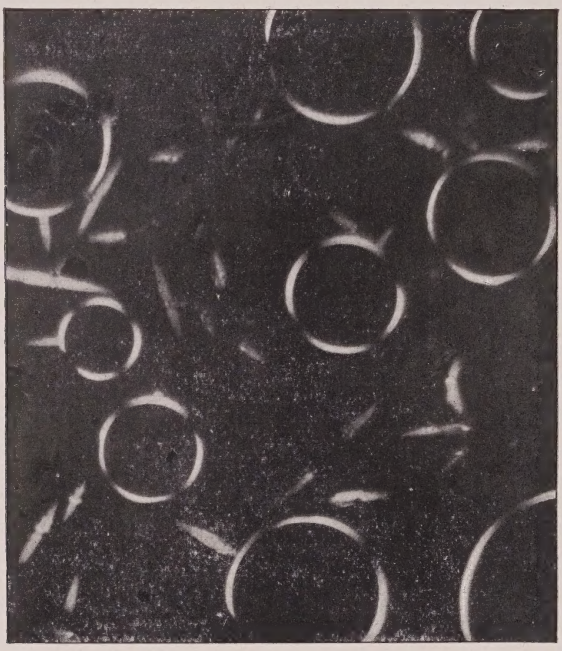


Fig. 49.

so dass sie, wenn diese senkrecht zur Sehrichtung ist, zwischen gekreuzten Nikols unsichtbar bleiben und ihre Anwesenheit nur durch konische Strukturstörungen verraten (S. 311), wie sie im folgenden beschrieben werden.

13. Einfache und doppelte konische Strukturstörungen.

Da auch beim Zusammenfliessen flüssiger Krystalle infolge der Wirkung der molekularen Richtkraft Gleichrichtung der Moleküle (spontane Homöotropie) eintritt, hat man den Schluss gezogen, selbst jede beliebige grössere Menge flüssig krystallinischer Substanz müsste ebenso klar wie ein einzelner Krystall sein, falls sie wirklich chemisch homogen wäre; die tatsächliche Trübung sei somit nur durch heterogene Beschaffenheit zu erklären.

Die Trübung ist indes im wesentlichen die Folge eigentümlicher Störungen der Molekularanordnung, welche man bei festen und zähflüssigen Krystallen nicht beobachtet, obschon die S. 274 erwähnten Fächerstrukturen

damit verwandt zu sein scheinen[1]). Diese konischen Strukturstörungen stellen eine ganz neue Wirkungsart der Molekularkräfte dar, die von mir zuerst bei Ammoniumoleathydrat beobachtet wurde[2]). Die nähere Aufklärung hat freilich noch längere Zeit in Anspruch genommen.

Der einfachste Fall der Bildung dieser Störungen tritt beim Zusammenfliessen von stäbchenförmigen Krystallen ein, nämlich dann, wenn dieselben sich in entgegengesetzter Lage vereinigen. Erzielung homogener Struktur ist dann im allgemeinen nicht möglich, es entsteht eine Art Zwilling, wie es auch bei festen hemimorphen Krystallen beobachtet wird (Fig. 50a). Die leichte Beweglichkeit der Moleküle flüssiger Krystalle bedingt aber ausserdem eine eigentümliche Störung der Struktur, wie sie die Figuren 50b u. c andeuten, weil die molekulare Richtkraft Parallelstellung der Moleküle hervorzubringen sucht, aber, sobald die genannte Struktur erreicht ist, wahrscheinlich sich selbst an völliger Parallelstellung hindert, indem entgegengesetzte gleichstarke Drehmomente entstehen, die sich gegenseitig kompensieren.

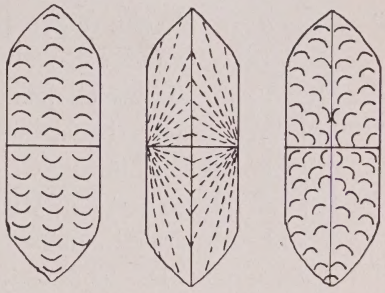


Fig. 50.

Die Grösse der molekularen Richtkraft kommt dennoch dadurch zum Ausdruck, dass die Molekülreihen nach wie vor geradlinig bleiben, wie wenn sie beträchtliche Steifigkeit[3]) hätten, und nur aus ihrer parallelen Lage abgelenkt und kürzer oder länger würden. Sie gehen nunmehr fächer- oder strahlenartig von den Punkten des kreisförmigen Randes der „Zwillingsebene“ aus, d. h. der Fläche, in welcher sich die entgegengesetzt liegenden Stäbchen vereinigt haben. Sie endigen in Punkten einer in der Mitte dieser Zwillingsebene errichteten Senkrechten, der „Achse“[4]), so dass alle auf Doppelkegeln liegen, welche letztere zur gemeinsamen Achse haben, und den kreisförmigen Rand zur gemeinsamen Basis.

---

[1]) D. Vorländer, Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2039 und 2040, 1908, ist allerdings der Meinung, eine flüssig-krystallinische Masse bestehe ebenso wie eine feste aus homogenen Krystallindividuen mit scharfen Grenzflächen und die Trübung rühre von der Brechung und Reflexion des Lichtes von diesen her. Dies trifft indes nicht zu (s. S. 288).

[2]) Derselbe, Wied. Ann. **56**. S. 786 Fig. 20—22b. 1895; „Flüssige Krystalle“ 1904, S. 39—42; Ann. d. Phys. **12**. 329. 1903; **19**. S. 22. 408, Fig. 1—12; **20**. S. 63. 1906; „Die scheinbar lebenden Krystalle“, Esslingen 1907, S. 28. Figuren 29 und 30; S. 34. Fig. 46; S. 57. Figuren 103—108; Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **13**. S. 338. 1911; **15**. S. 413. 1913; Ann. d. Phys. **35**. 203. 1911; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22. Taf. 4, Fig. 24 und Taf. 5; 1912, Nr. 13. S. 368. Taf. 1; Ann. d. Phys. **48**. 739. 1915.

[3]) Diese Steifigkeit ist nur scheinbar; sie ist eine Folge der momentanen Wirkung der molekularen Richtkraft, welche etwa gestörte geradlinige Anordnung sofort wiederherstellt.

[4]) Dieselbe kann auch ein feiner Faden fremder Flüssigkeit sein.

Solche zwillingsartige Strukturstörungen nannte ich „konische Störungen“[1]). Sie stellen Molekularanordnungen dar, die trotz der grossen Beweglichkeit der Moleküle und der Stärke der molekularen Richtkraft stabil sind, ja sogar beträchtliche mechanische Eingriffe, z. B. Verbiegung der gemeinsamen Achse der Kegel ertragen können, ohne dass die geradlinige Beschaffenheit der Molekülreihen oder ihre fächerartige Gruppierung um die Punkte der Basis geändert würde (s. Fig. 56, S. 307).

Die Stabilität kommt aber nicht derjenigen der homogenen Struktur, bei welchen die Molekülreihen parallel sind, gleich; es besteht vielmehr ein Bestreben der Kegelbasis, sich bis zum Verschwinden zu kontrahieren, in welch letzterem Fall die Störung natürlich beseitigt ist. Wenigstens beobachtete ich solches zuweilen bei halben doppeltkonischen Störungen, d. h. solchen, bei welchen die Kegelachse auf der begrenzenden Glaswand liegt und der Basisrand einen Halbkreis darstellt, dessen Endpunkte am Glase mehr oder weniger fest haften. Die Kontraktion setzt voraus, dass die Adhäsion am Glase nur gering ist[2]).

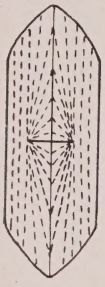


Fig. 51.

Stäbchen mit doppeltkonischer Strukturstörung, bei welchen die Kegelbasis ganz im Innern liegt, können durch Zusammenfliessen eines Zwillings mit einfachen Krystallen in übereinstimmender Lage hervorgehen, wie das Strukturschema Figur 51 erkennen lässt. Im polarisierten Licht sieht man bei bestimmter Lage der Schwingungsrichtung lediglich den Basisrand und die Achse als schwarze Linien hervortreten, bei der dazu senkrechten Lage wirkt die konische Störung linsenartig, es erscheint ein dunkler Rhombus, umsäumt von hellen Brennlinien, weil aus ersterem die Lichtstrahlen weggebrochen, in letzteren dagegen konzentriert werden. Natürlich erscheinen die Brennlinien nur bei bestimmter Tubusstellung in voller Schärfe und Helligkeit. Photographien nach der Natur bei grossen im Kapillarrotator gebildeten Krystallen sind in den folgenden Figuren wiedergegeben. Fig. 52 zeigt eine doppelte konische

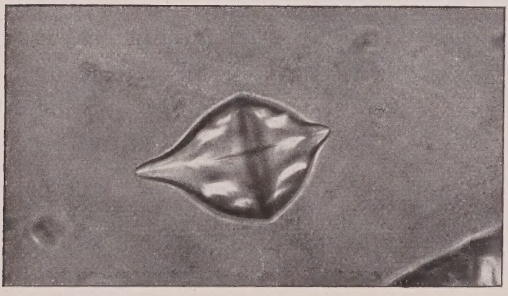


Fig. 52.

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **56**. S. 786. Taf. 4. Fig. 13a. Fig. 20—26. 1895; Ann. d. Phys. **12**. S. 329. 1903; Flüssige Krystalle S. 39. Fig. 44—51. S. 40. Fig. 52—67. Taf. 3—5 u. 10—35. S. 41. Fig. 68—73. 1904; Ann. d. Phys. **19**. S. 408. Fig. 1—12, 26, 29, 30 usw. 1906; Verh. d. Deutsch. physik. Ges. **13**. S. 338. 1911; **15**. 413. 1913; Heidelb. Sitzungsber. 1911, Nr. 22. Taf. 4—5. 1912. Nr. 13. 1913. Nr. 13; Die neue Welt der flüssigen Krystalle S. 368. 1911; Ann. d. Phys. **35**. 193. 1911; **48**. 725. 1915.

[2]) Vgl. weiter unten Kapitel 49, Selbstteilung von Myelinformen.

Störung in einem fast kugelförmigen flüssigen Krystall im natürlichen Licht, Fig. 53 in einem stäbchenförmigen Krystall, Fig. 54 im polarisierten Licht, falls die Polarisationsebene der Längsrichtung parallel ist, Fig. 55 wenn sie

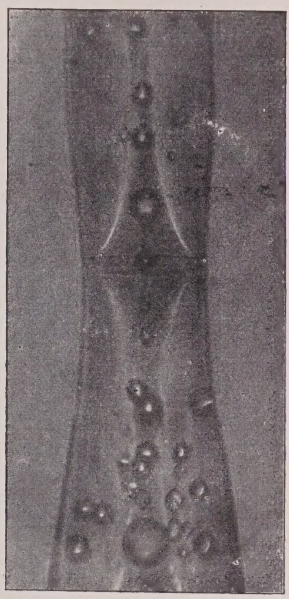


Fig. 53.

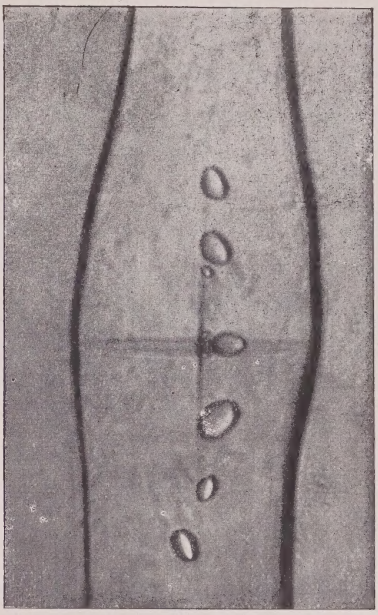


Fig. 54.

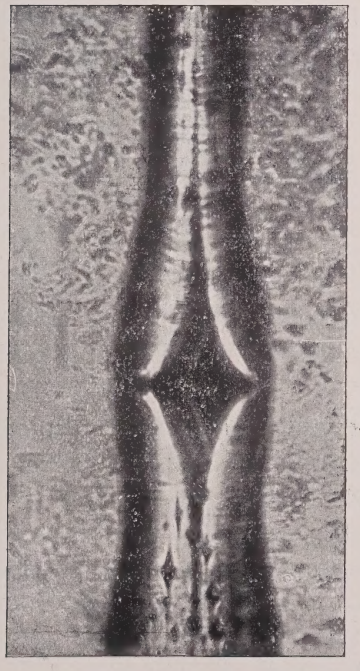


Fig. 55.

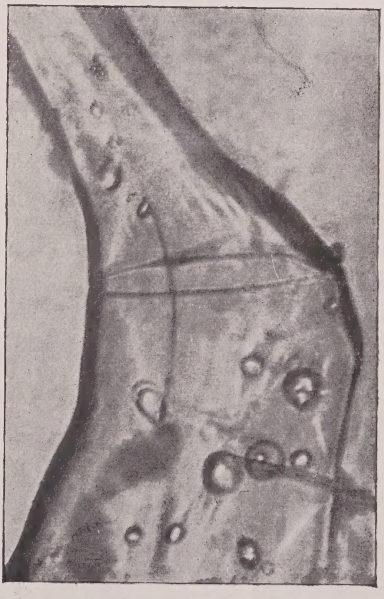


Fig. 56.

um 90° gedreht wird; Fig. 56 einen Krystall (ähnlich Fig. 54) mit Verbiegung der Achse.

Durch Zusammenfliessen entgegengesetzt gerichteter paralleler nebeneinander liegender Stäbchen entstehen unsymmetrische Gebilde mit einfachen konischen Störungen, wie Fig. 57 zeigt, ebenso beim Zusammenfliessen hintereinander befindlicher Stäbchen, welche die spitzen Enden einander zuwenden[1]).

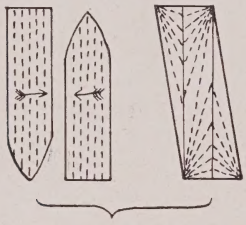


Fig. 57.

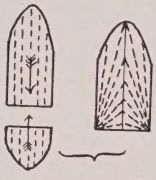


Fig. 58.

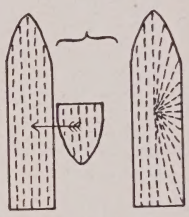


Fig. 59.

Sind die zusammenfliessenden Krystalle von sehr verschiedener Grösse, so pflegt der kleinere im grösseren gewissermassen aufzugehen. Bei Fig. 58 ist das Ergebnis eine einfache konische Störung, deren Basis das stumpfe Ende des Stäbchens ist; bei Fig. 59 eine halbe doppeltkonische Störung, bei welcher die Kegelachse in der Oberfläche liegt und der Rand der Basis ein Halbkreis ist, der ebenfalls in der Oberfläche endigt in Punkten, die gleichweit von der Achse entfernt sind. In Fig. 59 ist nur der Durchschnittspunkt desselben mit der Zeichnungsebene zu sehen.

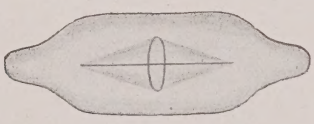


Fig. 60.

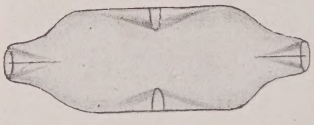


Fig. 61.

Fig. 60 zeigt schematisch einen Krystall mit doppeltkonischer Störung, Fig. 61 einen solchen mit zwei einfachen und zwei halben doppeltkonischen Störungen.

Die Figuren 62 und 63 sind Photographien halber doppeltkonischer Störungen im polarisierten Licht bei verschiedenen Nikolstellungen, wobei sich der Dichroismus geltend macht. (Vgl. auch S. 314.)

G. Friedel und F. Grandjean[2]) haben anfänglich die Existenz dieser konischen Störungen als Beweis gegen die flüssig-krystallinische Natur der

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **19**. S. 409. Fig. 26 u. 27. 1906.

[2]) G. Friedel u. F. Grandjean, Bull. soc. min. **33**. 300. 1910 (December); Compt. rend. **151**. 327. 442. 988. 1910.

betreffenden Stoffe aufgefasst, haben sich aber später[1]) auf Grund sorgfältiger Versuche davon überzeugt, dass dies nicht zutrifft.

Auf die Struktur der konischen Störungen hatte ich auch geschlossen aus der Orientierung der festen Kryställchen, die sich daraus bei Abkühlung unter die Umwandlungstemperatur bilden und deren Moleküle in derselben Stellung relativ zu den flüssig-krystallinischen Molekülen bilden, wie umgekehrt letztere bei ihrer Entstehung aus den festen, was schon oben bei Besprechung der homogenen flüssig-krystallinischen Schichten dargelegt wurde. Ein Beweis für diese gesetzmässige Stellung ist die Tatsache, dass bei Wiedererwärmung über die Umwandlungstemperatur, wobei die Moleküle der flüssig-

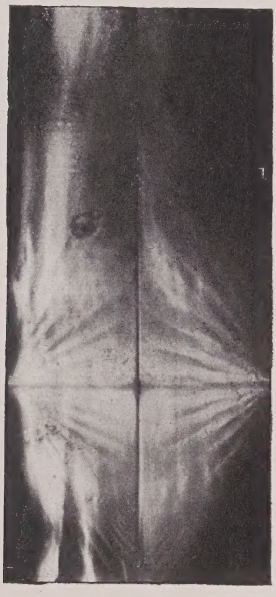


Fig. 62.

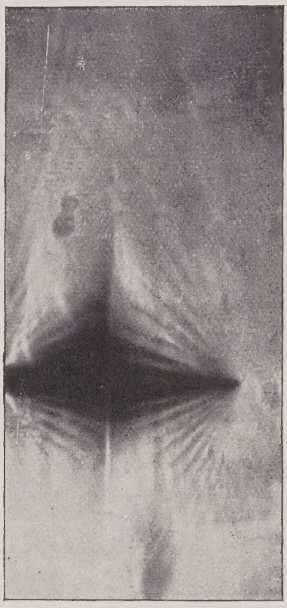


Fig. 63.

krystallinischen Modifikation in derselben Orientierung gegen die der festen entstehen, die konischen Störungen genau an derselben Stelle und in derselben Orientierung auftreten wie zuvor und dass man die Umwandlung beliebig oft im einen oder andern Sinn sich vollziehen lassen kann, ohne etwas hieran zu ändern[2]). Dies wird auch von G. Friedel und F. Grandjean bestätigt.

Bei einer einfachen konischen Störung, deren Basis in der Oberfläche liegt, wie sie die rechte Hälfte von Fig. 58 zeigt, kann die Lage der hemimorphen Blättchen natürlich entweder der oberen oder der unteren Hälfte von Fig. 50c entsprechen. Durch Zusammenfliessen zweier solcher Krystalle mit der Basisfläche können somit doppeltkonische Störungen entstehen, bei

[1]) G. Friedel und F. Grandjean, Compt. rend. **152**. 322. 1911.
[2]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **19**. 410. 1906.

welchen nicht wie bei Fig. 50c die Lage der Blättchen zu beiden Seiten eine verschiedene ist, sondern sowohl unten wie oben entsprechend der oberen oder unteren Hälfte von Fig. 50c. Derartige doppeltkonische Störungen passen natürlich nicht in das Schema Fig. 51, da hier in dem störungsfreien Gebiet die Orientierung der Moleküle überall dieselbe sein muss.

Die Trennungsebene der beiden konischen Störungen tritt, falls sie den Charakter einer Zwillingsebene hat, welche, wie bei Fig. 50c, in entgegengesetzter Stellung verbundene hemimorphe Krystalle trennt, bei schiefer Beleuchtung deutlich hervor, wie wenn sie Licht reflektierte, vermutlich nicht ebenso, wenn die Lage der Blättchen zu beiden Seiten übereinstimmend ist.

14. Systeme konischer Störungen, Polygonsysteme.

Beim Zusammenfliessen zahlreicher verschieden orientierter Krystalle entstehen ausgedehnte Massen mit regellos verteilten doppeltkonischen Störungen, welche infolge der zahlreichen Lichtbrechungen an letzteren dem unbewaffneten

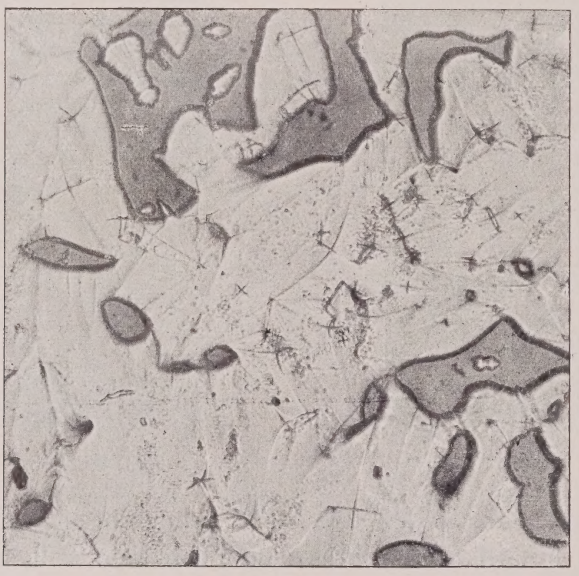


Fig. 64.

Auge trüb erscheinen[1]). Bei dünnen Schichten zwischen Objektträger und Deckglas genügt öfters ein Druck auf das Deckglas mit einer Präpariernadel, um die Trübung zu beseitigen, da hierdurch Anschmiegung an das Glas (S. 296), somit Homogenität herbeigeführt wird[2]). Fig. 64 zeigt eine dünne Schicht von Paraazoxyzimtsäureäthylester in natürlichem Licht (die Kreuze sind konische Störungen), Fig. 65 eine solche zwischen gekreuzten Nikols.

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **56**. 786. Fig. 20—26. 1895; Ann. d. Phys. **12**, 339. 1903; Flüssige Krystalle 1904. S. 40—41. Taf. 3—5 usw.

[2]) Derselbe, Ann. d. Phys. **19**. 411. 1906.

Besonders geeignet zum Studium solcher Aggregate konischer Störungen sind homogene halbisotrope Schichten, wie sie durch Zusammenfliessen zahl-

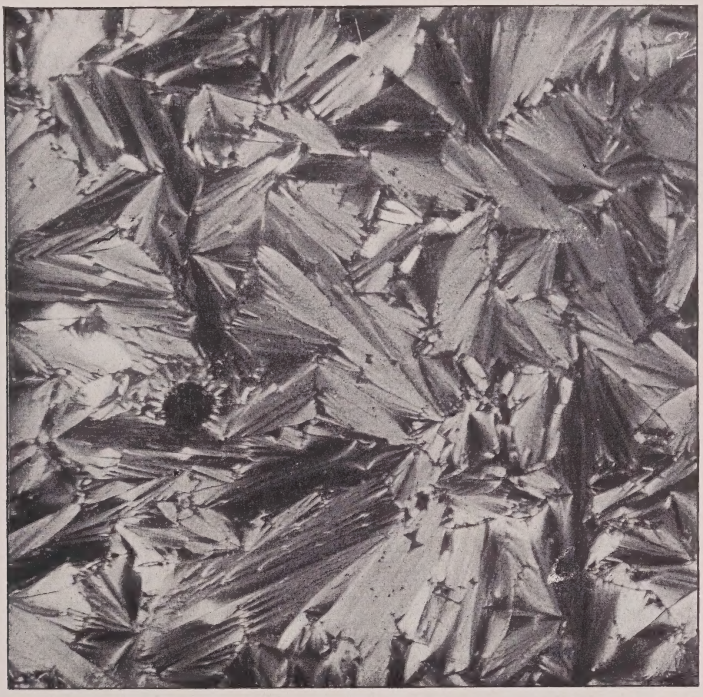


Fig. 65.

reicher Kryställchen nach Fig. 48 an der freien Oberfläche einer Flüssigkeit entstehen können [1]).

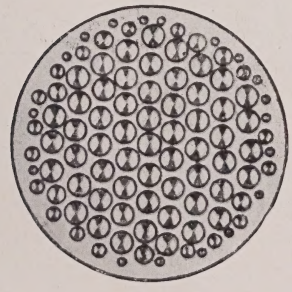


Fig. 66.

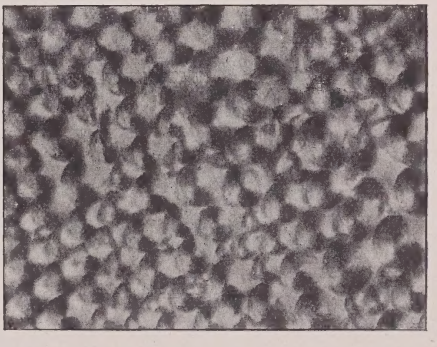


Fig. 67.

Bringt man z. B. einen Tropfen gesättigter alkoholischer Lösung von Ammoniumoleathydrat auf einen Objektträger (ohne Deckglas) und beob-

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **12**. 332. 1903; Flüssige Krystalle 1904. 46.

achtet ihn während des Verdunstens zwischen gekreuzten Nikols, so sieht man zahlreiche annähernd gleichgrosse sich berührende schwarze Kreuze auftreten. Im natürlichen Licht erkennt man, dass diese herrühren von kreisrunden, sich berührenden Scheiben mit dunklem oder hellem (Brenn-) Punkt in der Mitte. Besser sind diese Scheiben zu sehen auf

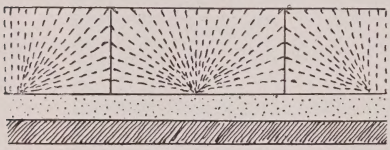


Fig. 68.

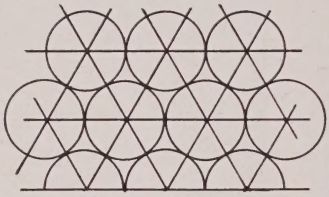


Fig. 69.

der freien Oberfläche von Paraazoxybenzoesäureäthylester wie Fig. 66 bei Anwendung von polarisiertem Licht schematisch und Fig. 67 in natura zeigt. Man kann leicht feststellen, dass es sich um konische Störungen in einer die Oberfläche bedeckenden halbisotropen Schicht handelt, deren Basis sich auf der Unterseite dieser Schicht befindet ähnlich, wie bei Fig. 68. Um die in

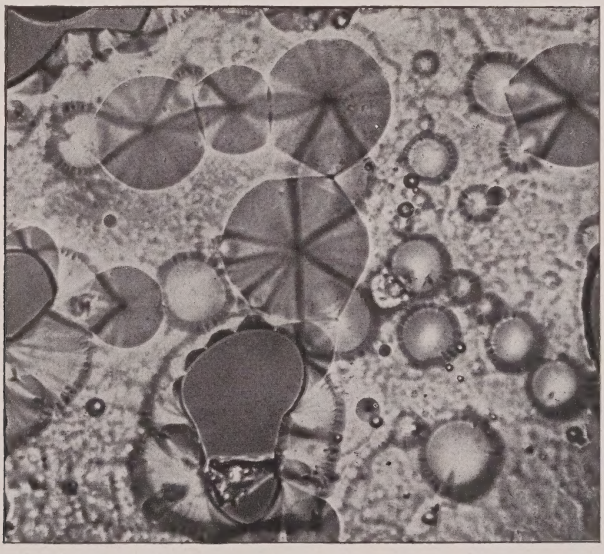


Fig. 70.

der Oberseite befindlichen Kegelspitzen scharf zu erhalten, muss man den Mikroskoptubus entsprechend heben. Häufig sieht man dann auch ein System feiner gerader Linien, welches die Kegelspitzen verbindet und in dem gewöhnlichen Fall, dass die Kegel alle gleiche Grösse haben, als ein Netzwerk gleichseitiger Dreiecke erscheint (Fig. 69). Fehlt

dieses System von Linien, so verhält sich die Schicht optisch so, wie sich aus Fig. 68 ergibt. Ist es vorhanden, so ist das optische Verhalten etwas komplizierter, die Linien sind augenscheinlich Orte, wo Molekülreihen unter mehr oder minder grossem Winkel zusammentreffen, was auf entsprechende Strukturstörung in dem Raume zwischen den Kegeln schliessen lässt, d. h. auf andere Verteilung der Molekülreihen, aber ohne Änderung ihrer geradlinigen Gestalt. Sind nur einzelne solche konische Störungen vorhanden, so können sie ihren Ort ändern, in der halbisotropen Schicht gewissermassen herumschwimmen, ohne dass sich ihre Grösse dabei verändert[1]).

Beim Erwärmen einer infolge von Anschmiegung homogenen flüssig-krystallinischen Schicht von Paraazoxyzimtsäureäthylester entstehen, sobald sich dieselbe da und dort vom Glase ablöst, an diesen Stellen runde gelbe Flecke, welche sich von der fast weiss erscheinenden halbisotropen Masse deutlich abheben, wie Fig. 70 zeigt. Diejenigen mit glattem Rand entsprechen

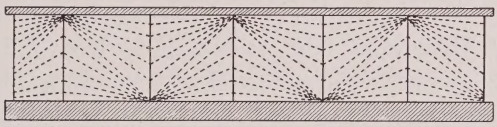


Fig. 71.

einfachen konischen Störungen, deren Basis am Deckglas liegt, die mit ausgefranstem Rand solchen von umgekehrter Lage. Befinden sich zwei solche entgegengesetzt liegende Kegel nahe beieinander, so tritt eine weitere Störung der Molekularanordnung ein, wie sie Fig. 71 im Durchschnitt darstellt. Es

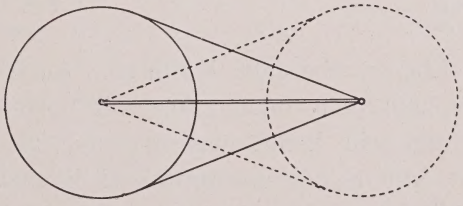


Fig. 72.

scheint sich hiernach zwischen die beiden Kegel (wegen der gestörten Lichtbrechung) gewissermassen ein spindelförmiger Körper einzuschieben (wie Fig. 72 andeutet, worin die Basis des unteren Kegels punktiert gezeichnet

[1]) G. Friedel und F. Grandjean a. a. O. benutzten flüssig-krystallinische Lamellen ähnlich Seifenlamellen, die in der Öffnung einer Platte erzeugt wurden und auf beiden Seiten konische Störungen zeigten.

ist), dessen Achse bei passender Tubusstellung als helle Brennlinie wahrgenommen wird (in Fig. 72 als Doppellinie eingetragen), während die Spindel selbst (ähnlich einer doppeltkonischen Störung, bei der aber die Seiten des Rhombus Brennlinien sind) dunkel erscheint. Um eine deutlichere Vorstellung des gestörten Zwischengebietes zu geben, sind in Fig. 73 die Kegel

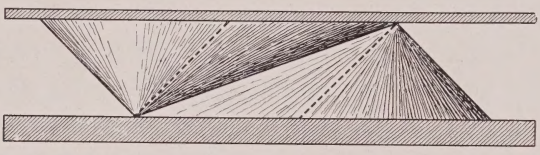


Fig. 73.

und ihre Ansätze schattiert gezeichnet. Für den gewöhnlichen Fall, dass die Achsenabstände gleich der Hypotenuse eines gleichschenkligen rechtwinkligen Dreiecks sind, dessen Kathetenlänge gleich dem Radius der Basis ist, stellt Fig. 74 den Verlauf der Molekülreihen in dem Zwischengebiet der Kegel dar. Bei grösseren Abständen tritt eine weitere Komplikation dadurch ein, dass sich das Zwischengebiet mit neuen konischen Störungen erfüllt, welche, wie aus Fig. 75 zu ersehen, von den Konusspitzen ausgehen und die die

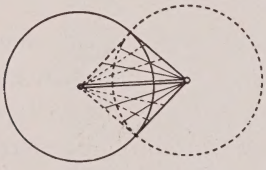


Fig. 74.

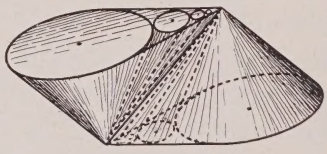


Fig. 75.

Kegel berührenden Ebenen ebenfalls berühren. Auch die zwischen ihnen übrigbleibenden Zwischenräume füllen sich mit noch schlankeren Kegeln, deren Dicke so gering sein kann, dass sie nur als feine Streifung erscheinen. Selbst das Innere der grossen Kegel kann von solchen dünnen schlanken Kegeln erfüllt sein, so dass dieselben im Durchschnitt Streifung zeigen. Derartige Streifungen sind besonders im polarisierten Licht deutlich zu erkennen, wie z. B. bei den halben doppeltkonischen Störungen Fig. 62 und 63 auf S. 309.

Kommen zu den beiden Hauptkegeln weitere hinzu, etwa ein zweites Paar, welches mit den beiden ersten ein Quadrat bildet, derart, dass sich die Projektionen der Basisflächen wie bei Fig. 74 überdecken, so schliessen sich die Grenzen der gestörten Zwischengebiete scheinbar ebenfalls zu einem Quadrat zusammen (Fig. 76), dessen Seiten aber abwechselnd oben und unten liegen, ebenso wie die Verbindungslinien der Kegelspitzen (die unteren sind

punktiert eingetragen). Von den beiden unteren Kegelspitzen gehen Molekülstrahlen nach der Verbindungslinie der oberen, ebenso von den oberen nach der Verbindungslinie der unteren (Fig. 77). Zwischen diesen äussersten Strahlen und der Mitte liegen alle möglichen übrigen, von welchen aber keiner eingetragen wurde, um die Figur nicht zu

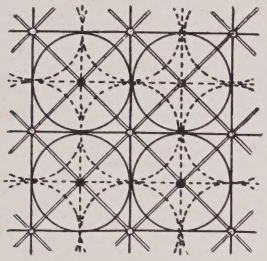


Fig. 76.

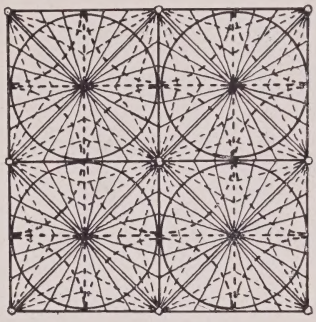


Fig. 77.

kompliziert zu machen[1]). An einem räumlichen Modell, welches einfach herzustellen ist, kann man den Verlauf der Strahlen, welche für jede Stelle die Richtung der optischen Achse (der Molekülachsen) angeben, leicht übersehen.

Die Kegel füllen den Raum nicht vollständig aus, es bleiben zwischen ihnen tetraedrische Hohlräume, wie Fig. 78 andeutet. Auch diese sind mit geraden Molekülreihen angefüllt, welche sich fächerartig von allen Punkten der unteren Kante des die Kegel berührenden Tetraeders zu allen Punkten der oberen (bzw. umgekehrt) spannen. Auch zwischen den Seitenflächen dieser Tetraeder und den sie berührenden Kegelflächen bleiben noch dreiseitig pyramidale Hohlräume, die sich gewöhnlich mit schlanken Kegeln ausfüllen, die Tetraeder und Kegelflächen, sowie sich selbst gegenseitig berühren, oder auch einfach mit geraden Molekülreihen.

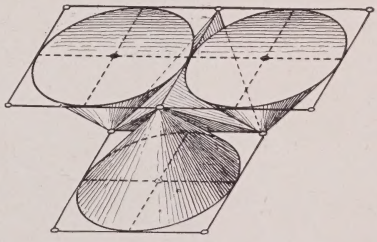


Fig. 78.

Fügt man an das erste von Strahlen erfüllte Quadrat weitere gleichartige Quadrate, so entsteht das Strukturschema einer Schicht, welche zahlreiche symmetrisch verteilte konische Störungen enthält.

Aus dem Verlauf der Strahlen ergibt sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen das Verhalten der Schicht zwischen gekreuzten Nikols.

[1]) Die Mittelpunkte der oberen Kegelgrundflächen sind in Figuren 78, 79 und 80 als schwarze Punkte eingetragen, die der unteren als helle (kleine Ringe), wie sie tatsächlich erscheinen, wenn man auf den Rand der oberen Grundflächen scharf einstellt.

Fig. 79 zeigt den Anblick, wenn die Nikoldiagonalen den Verbindungslinien gleichartiger Kegelspitzen parallel sind, Fig. 80 den, falls sie die Richtung der Verbindungslinien entgegengesetzter Kegelspitzen haben. Die letzteren sind die oben erwähnten Brennlinien. Sie wurden wie in Fig. 76 als Doppellinien eingezeichnet.

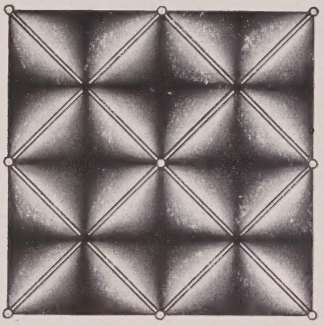


Fig. 79.

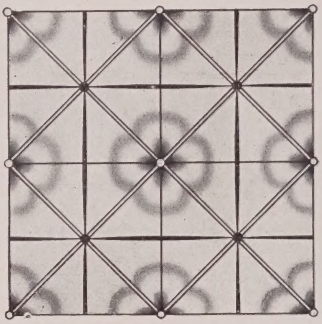


Fig. 80.

Die kleinen schwarzen Kreuze in Fig. 80 sind umgeben von Newtonschen Ringen, derart, dass in der Nähe des Kreuzes die Farben I. Ordnung erscheinen. Die Ringe stellen aber keine Kreise, sondern Quadrate mit eingedrückten Ecken dar, deren Diagonalen die Brennlinien sind.

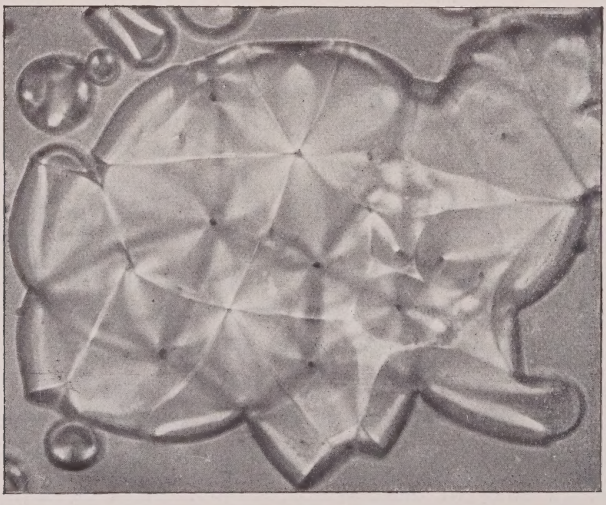


Fig. 81.

Weitere Komplikationen treten dadurch ein, dass im allgemeinen die Basisflächen der Kegel nicht wie hier der Einfachheit wegen angenommen wurde, gleich gross sind. Es kann deshalb z. B. ein unterer Kegel (statt wie in Fig. 78 von vier) etwa von sechs oberen Kegeln geringerer und unter

sich verschiedener Grösse umgeben sein. Das Wesentliche der Betrachtung bleibt dennoch bestehen. Zu grosse Zwischenräume erscheinen wie bei Fig. 75 mit gleichgerichteten schlanken Kegeln ausgefüllt.

Fig. 81 zeigt ein Aggregat konischer Störungen mit unregelmässigem Polygonsystem in natürlichem Licht; Fig. 82 ein solches in polarisiertem Licht, wobei infolge des Dichroismus wie bei Fig. 67 weisse und gelbe (in der Figur grau erscheinende) Sektoren auftreten[1]).

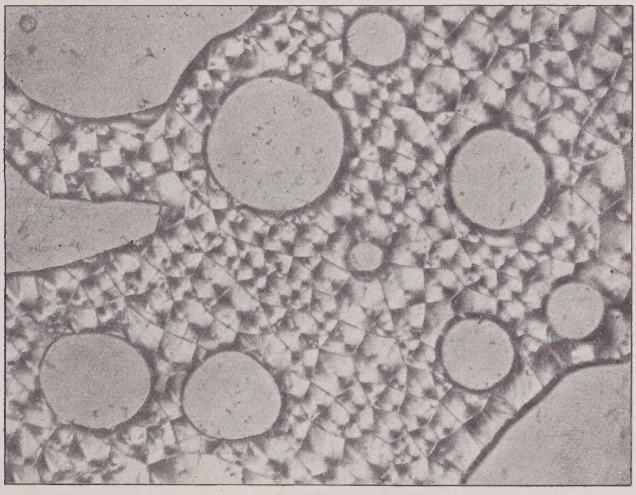


Fig. 82.

15. Erzwungen-homogene schleimig-flüssige Krystalle.

Bei der polymorphen Umwandlung fester Krystalle, z. B. von Ammoniumnitrat[2]) zeigt sich häufig die Erscheinung, dass die neue Modifikation in regelmässiger Orientierung gegen die frühere auftritt. Dies gilt auch für die Umwandlung fester Krystalle in schleimig-flüssige, z. B. bei Paraazoxybenzoesäureäthylester[3]). Bringt man ein erstarrtes Präparat zwischen gekreuzte Nikols, so dass einzelne der Nadeln hell, andere dunkel erscheinen, und bewirkt nun durch Erwärmen die Umwandlung, so bleiben die Helligkeitsunterschiede der Felder, wenn auch in etwas andere Stärke erhalten, und beim Drehen des Präparates erkennt man leicht, dass aus jedem einheitlichen festen Krystall ein einheitlicher flüssiger geworden ist, dessen Schwingungsrichtungen in bestimmter Beziehung zu den ersteren stehen. Die am Glase anliegenden Moleküle werden offenbar in der Stellung, in welcher sie entstanden sind, durch die Adsorptionskraft des Glases festgehalten, „fixiert“,

[1]) Zweckmässig verwendet man Mischungen von Paraazoxyzimtsäureäthylester mit Cholesterylcinnamylat.

[2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallogr. **1**. 107. 1877; Flüssige Krystalle 1904. 167 u. ff.

[3]) Derselbe, Ann. d. Phys. **12**. 325. 1903; Flüssige Krystalle 1904. 51.

die übrigen durch die molekulare Richtkraft dieser fixierten Moleküle. Ob ein solcher erzwungen homogener flüssiger Krystall Raumgitterstruktur besitzt, liesse sich nur mittelst Röntgenstrahlen entscheiden[1]). Beim Erhitzen bilden sich darin, ebenso wie in homogenen halbisotropen Schichten, wegen Aufhebung der Adsorptionskraft des Glases, konische Störungen.

In einer solchen beliebig orientierten Schicht, wie sie durch enantiotrope Umwandlung der verschieden orientierten Individuen einer festen krystallinischen Schicht entsteht, stehen die Achsen der Kegel schief, die Querschnitte sind deshalb nicht wie im Fall, dass diese in einer durch Anschmiegung an das Glas homogen gewordenen Schicht entstehen Kreise, sondern Kegelschnitte, wie aus Fig. 83 zu ersehen ist.

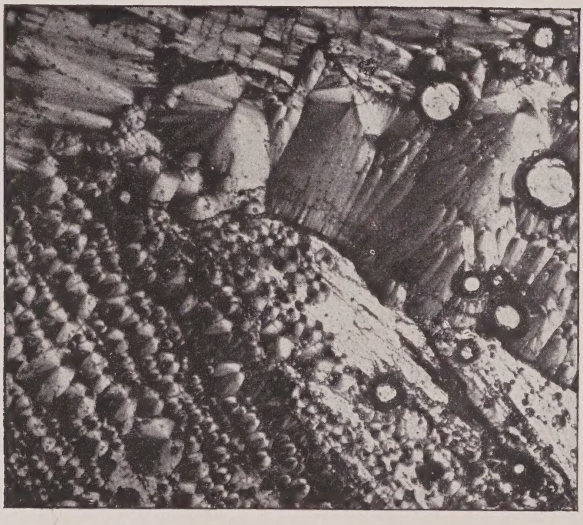


Fig. 83.

Zwischen gekreuzten Nikols sieht man in der dunklen Masse zahlreiche kreisrunde helle Flecke auftreten, die ähnlich wie Sphärokrystalle von schwarzen Kreuzen durchzogen sind, bei welchen aber die Abstände der im weissen Licht auftretenden farbigen (im monochromatischen Licht dunklen) Ringe andere sind. In der Mitte zeigt sich ein je nach der Tubusstellung und nach der Orientierung der Störung (Kegelbasis unten oder oben) heller oder dunkler Fleck, der durch Zusammenbrechung der Strahlen (Brennpunkt) oder Zerstreuung derselben bedingt ist.

An Stelle der einfachen Kegel, wie oben besprochen, können doppelte konische Störungen treten. Man denke sich eine gleiche Schicht, wie sie Fig. 71 darstellt, derart auf die erste aufgelegt, dass sich die Ränder der

[1]) P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Zeitschr. 17. 277. 1916; 18. 291. 1917.

Grundflächen der Kegel decken, so verwandelt sich die eine Art von Kegeln in Doppelkegel. Legt man ebenso eine dritte Schicht auf, so wird auch die andere Art von Kegeln, wenigstens zum Teil, zu Doppelkegeln, und fährt man so weiter, so wird schliesslich der ganze Raum mit Doppelkegeln ausgefüllt, und sowohl im Innern derselben wie in deren Zwischenräumen sind die Molekülachsen in geraden Linien angeordnet, deren Richtung allerdings eine sehr stark wechselnde ist. Man kann sich leicht vorstellen, dass der Übergang von dieser zwillingsartigen Struktur, obschon sie im Grunde keine stabile ist, zur normalen halbisotropen Struktur, bei welcher alle Molekülachsen parallel sind, auf grosse Schwierigkeiten stösst, da sich die Molekeln gerade durch ihre Richtkräfte gegenseitig an der Parallelrichtung hindern. Tatsächlich vermag sogar heftige mechanische Deformation, wie sie mit dem oben beschriebenen Apparate (Fig. 19) leicht ausführbar ist, unter Umständen das kunstvolle Molekulargebäude nicht zu zerstören[1]).

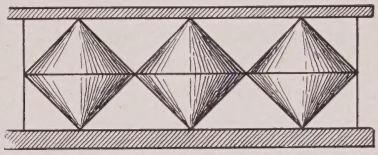


Fig. 84.

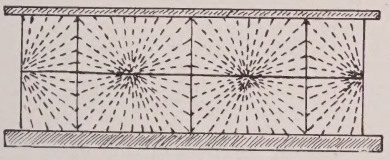


Fig. 85.

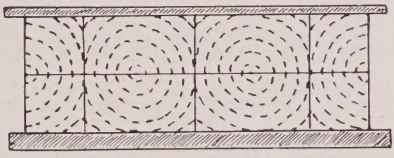


Fig. 86.

Noch in anderer Weise kann sich die flüssig-krystallinische Masse mit solchen Doppelkegeln erfüllen, wie durch die Figuren 84—88 erläutert ist. Ein Teil der Doppelkegel steht wie bei Fig. 84 senkrecht zum Glase, so dass also die optischen Achsen in der Durchschnittsebene durch die Kegelachsen liegen wie bei Fig. 85 und die Blättchenrichtungen wie bei Fig. 86. Die Zwischenräume zwischen diesen Doppelkegeln füllen sich mit weiteren

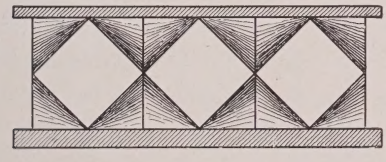


Fig. 87.

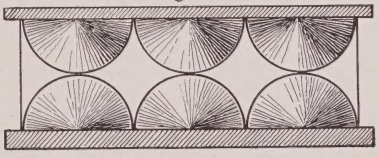


Fig. 88.

[1]) Schliesslich tritt allerdings Gleichrichtung der Achsen (erzwungene Homöotropie) ein (vgl. „Flüssige Krystalle“ 1904, Taf. 8; „Die neue Welt der flüssigen Krystalle“ 1911, S. 186).

Doppelkegeln aus, deren Achsen sowohl so wie in Fig. 87 gezeichnet ist, liegen können, sowie auch so wie bei Fig. 88.

Die Hälfte jedes Doppelkegels ist hierbei durch die begrenzende Fläche abgeschnitten, es sind also halbe doppeltkonische Störungen.

Um eine deutlichere Vorstellung davon zu geben, wie die Kegel gegenseitig liegen, sind in Fig. 89 vier nebeneinander befindliche Kegel gezeichnet,

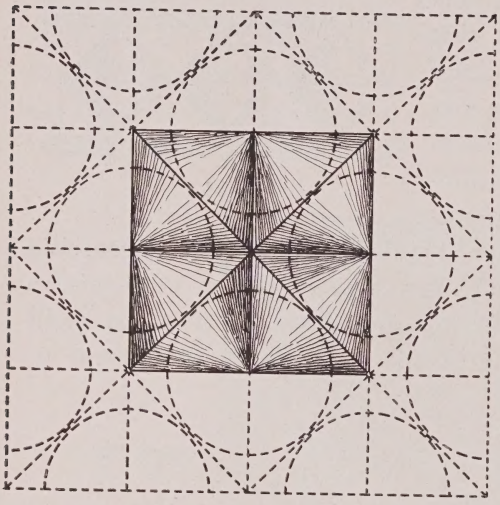


Fig. 89.

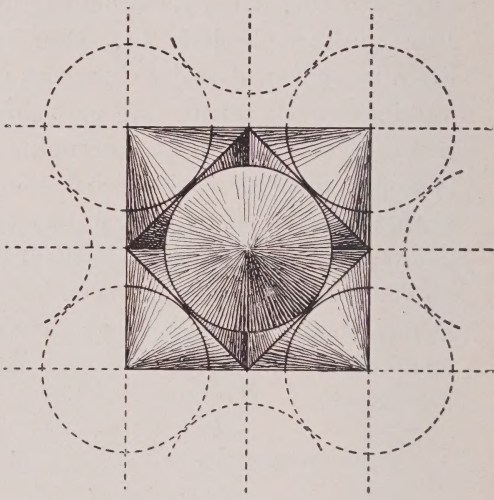


Fig. 90.

die halben zu ganzen ergänzt, in Fig. 90 sechs, welche den Raum eines regulären Oktaeders nahezu ausfüllen, doch nicht ganz, da in der Richtung der Würfeldiagonalen (trigonalen Achsen) dreiseitig-pyramidale Hohlräume übrigbleiben, welche sich in Wirklichkeit mit schlanken Kegeln mit gemeinschaftlicher Spitze ausfüllen, die die vorhandenen Kegel und sich gegenseitig berühren.

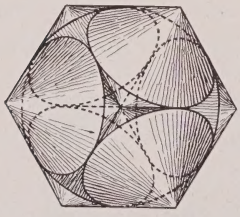


Fig. 91.

Durch Aufeinanderlegen von Kegelschichten, entsprechend Fig. 85, kann man den ganzen Raum mit Doppelkegeln erfüllen. Immer nehmen je sechs derselben den Raum eines regulären Oktaeders ein, dessen Seitenflächen sie berühren, wie die Fig. 91 erkennen lässt.

Wird eine Schnittebene durch die Kegelachsen wie bei Fig. 84 gelegt, so ist die Anordnung der optischen Achsen die in Fig. 92 gezeichnete, die der Blättchenquerschnitte die in Fig. 93 dargestellte. Die Figuren 94 und 95 zeigen Schnitte durch die Basisflächen der Kegel, und zwar Fig. 94 die Anordnung der Molekülachsen, Fig. 95 die der Blättchenquerschnitte. Die Doppellinien in Fig. 96 bedeuten Berührungslinien derKegel, welche in diesem Falle Brennlinien sind. Auch bei solcher Anordnung ist der ganze

Raum erfüllt von geradlinigen Molekülketten, deren Richtung mit der optischen Achse der Moleküle übereinstimmt[1]).

Ob die Doppelkegel nach der erstbeschriebenen Art (Kegelachsen parallel) angeordnet sind oder nach der zweiten, lässt sich dadurch entscheiden, dass im letzteren Falle bei schiefer Durchsicht, etwa im Falle von Deformation, die vertikal stehenden Kreis-Basisflächen der quergestellten Kegel als Ellipsen zum Vorschein kommen, während im ersteren Falle dies nicht eintreten kann, da solche Basisflächen nicht vorhanden sind. Die in der Regel zu beobachtende Art der Anordnung ist die erste; die zweite tritt wohl nur bei dickeren Präparaten auf.

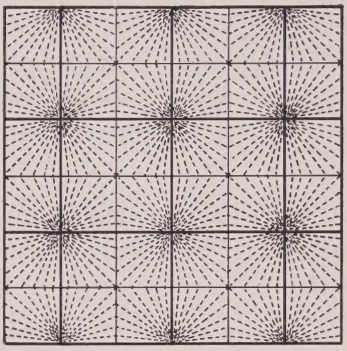


Fig. 92.

Natürlich ist auch in dem zuletzt behandelten Fall die Struktur im allgemeinen nicht so regelmässig, wie sie die Figuren dar-

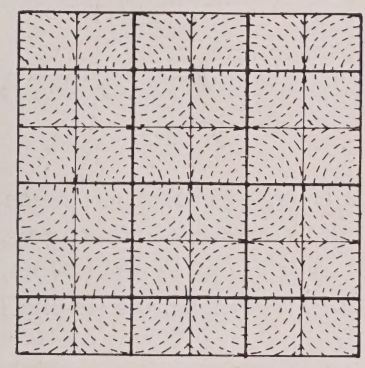


Fig. 93.

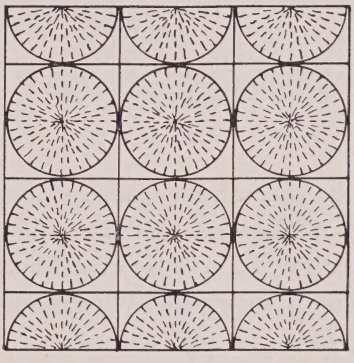


Fig. 94.

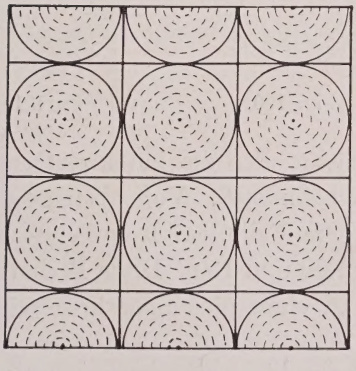


Fig. 95.

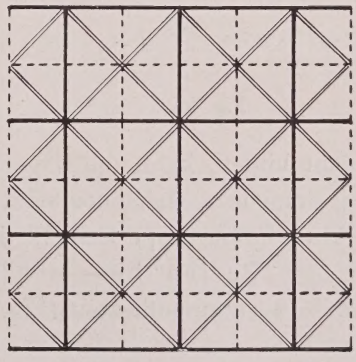


Fig. 96.

[1]) Photographien nach der Natur finden sich (bei Paraazoxybenzoesäureäthylester, wo die Struktur dieselbe ist) in meinem Buch: „Flüssige Krystalle", 1904, Taf. 3, 4, 5; ferner für

stellen; an Stelle der Quadrate können andere Polygone treten, wenn die Kegel ungleiche Grösse haben, von einem Punkt können mehr als vier gerade Linien ausgehen usw.; wie verwickelt aber auch die Anordnung sein mag, stets sind die Molekülreihen geradlinig und bleiben es, wenn die Masse in Strömung kommt. Die Dichte ist und bleibt trotzdem überall dieselbe, ebenso die Oberflächenspannung und die Löslichkeit (evtl. der Schmelzpunkt) im Widerspruch mit der Identitätstheorie der Aggregatzustände.

16. Glatte und kettenförmige ölige Streifen. Perlen.

An den Rändern halbisotroper Massen, welche der Einwirkung des Glases entzogen sind, treten (vermutlich wegen Wirkung der Richtkraft-Oberflächenspannung) in der Regel von selbst konische Störungen der Molekularstruktur auf. An der Grenze gegen Luft sucht sich nämlich (ebenso wie an der Grenze gegen Glas) die Blättchenebene parallel zur Grenzfläche, die optische Achse also zu derselben senkrecht zu stellen, so dass, wenn die Wirkung des Glases

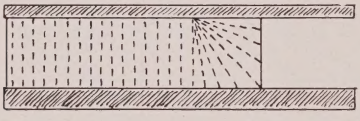


Fig. 97.

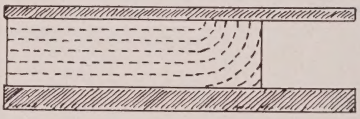


Fig. 98.

am Rande nur schwach ist, gewissermassen Übergänge zwischen diesen beiden Stellungen entstehen, nämlich halbe einfache konische Störungen, deren Kegelachse in die Grenzfläche fällt, wie sie die Figuren 97 und 98 im Durchschnitt andeuten. Wie bei den konischen Störungen, die sich im Inneren

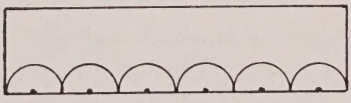


Fig. 99.

Fig. 100.

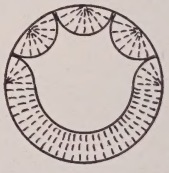


Fig. 101.

der Schicht bilden, kann die Kegelgrundfläche, also die halbkreisförmige Begrenzung derselben, sich oben oder unten befinden[1]). Von oben gesehen erscheint eine halbisotrope Schicht in solchem Falle am Rande gewissermassen mit „Perlen“ besetzt[2]) (Figuren 99 und 100). Diese Perlen können sprungweise zusammenfliessen (Fig. 101), zu einer gleichmässig beschaffenen

---

Paraazoxyzimtsäureäthylester in Wied. Ann. **19**. S. 22. 407. 1906 u. „Scheinbar lebende Krystalle“, S. 28, Figuren 29 u. 30.

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **19**. 407. 1906.

[2]) So drückten sich zuerst G. Friedel u. F. Grandjean l. c. aus S. 284 u. 308.

Randzone, welche im Durchschnitt die in den Figuren 97 und 98 dargestellte Struktur zeigt und deshalb zwischen gekreuzten Nikols naturgemäss überall da hell erscheint, wo sie schief zu den Nikoldiagonalen liegt. An der dickeren Seite zeigt sich infolge der Lichtbrechung eine dem Rande parallel laufende Brennlinie. Der dünnere Teil zeigt Interferenzstreifen aus gleicher Ursache wie die Schneide eines Gipskeiles.

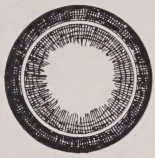


Fig. 102.

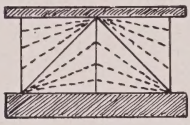


Fig. 103.

Fig. 104.

Fig. 102 zeigt einen zylindrischen (gepressten) halbisotropen Krystall mit solcher gestörter Randzone, Fig. 103 einen ebensolchen, bei welchem in der Mitte eine konische Störung mit unterer Basis vorhanden ist, welche sich unmittelbar an die Randzone anschliesst. Fig. 104 zeigt denselben Krystall von oben gesehen; Figuren 105 und 106 Krystalle, bei welchen ein Teil der Randzone obere, die andere untere Basis hat. (Der Einfachheit halber wurde die Schattierung weggelassen.)

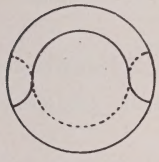


Fig. 105.

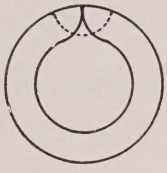


Fig. 106.

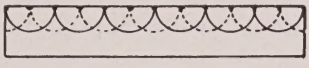


Fig. 107.

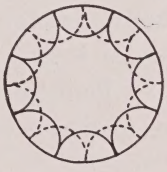


Fig. 108.

Sehr häufig ist der Fall, dass gleichgrosse halbe konische Störungen mit oberer und unterer Basis abwechseln, derart, dass die Achse der einen der Ausgangspunkt der Ränder der beiden benachbarten ist (Figuren 107 und 108 [1]).

[1]) Besser als Ammoniumoleat zum Studium geeignet ist eine Mischung von Paraazoxyzimtsäureäthylester (rein) und Cholesteryloleat, welch letzteres im geschmolzenen Zustande als Lösungsmittel dient, aber auch etwas den flüssigen Krystallen sich beimischt. Bei stärkerem Erhitzen bräunt sich die Schmelze, und die beim Abkühlen sich ausscheidenden flüssigen Krystalle zeigen infolge von Aufnahme des Farbstoffes intensiven Dichroismus, derart, dass sie in der Richtung der optischen Achse gesehen weiss, quer dazu gelb erscheinen. Halbisotrope Schichten sind deshalb weiss, die konischen Störungen im Innern oder am Rande gelb. Noch auffälliger tritt die verschiedene Orientierung der letzteren im polarisierten Lichte hervor, da bei Querdurchsicht die Farbe intensiv gelb ist, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes (kurze Nikoldiagonale) der optischen Achse parallel ist, dagegen weiss bei um 90° verdrehter Richtung. Die konischen Störungen zeigen also in diesem Falle entsprechend intensiv gelbe Sektoren. Gleiches gilt für die gleichmässigen gestörten Randzonen (Fig. 102).

Augenscheinlich beeinflussen sich die benachbarten Kegel; denn nur so lässt sich verstehen, dass sie alle gleiche Grösse besitzen, sowie dass der Rand der Basis eines Kegels als Fortsetzung der Achsen der beiden angrenzenden erscheint.

Man kann hieraus auf Gleichwertigkeit von Achse und Basisrand schliessen, wie ja auch schon daraus hervorgeht, dass beide Orte sind, an welchen die optischen Achsen wenigstens teilweise radial oder die Blättchen in Ringen gruppiert sind. Durch Biegung einer konischen Störung[1]) ist

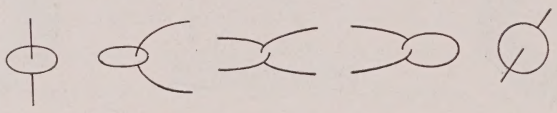


Fig. 109.

geradezu Überführung einer Achse in einen Basisrand möglich, wie die Figuren 109a—e andeuten[2]), womit aber nicht gesagt sein soll, dass diese Unstetigkeitslinien der Molekularstruktur nur die gezeichneten Formen annehmen können. Sie können z. B. auch zwei ineinander verschlungene Ellipsen oder zwei in einigem Abstand befindliche, zueinander senkrechte Gerade sein. Da nun die ursprüngliche Basis als Zwillingsfläche aufgefasst wurde (Fig. 50), muss dasselbe auch für die neue Basis gelten. Man kann somit die Achse auch dann als eine Art Zwillingsgrenze ansehen, wenn sie gerade ist.

Beim Zusammenfliessen halbisotroper Schichten können sich die Randzonen zu glatten oder perlschnurartigen, im Innern der neuen Schicht gelegenen

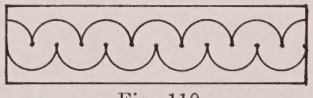


Fig. 110.

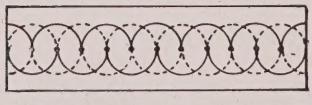


Fig. 111.

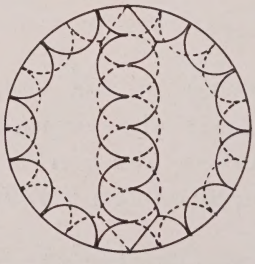


Fig. 112.

Zonen abweichender molekularer Orientierung vereinigen, welche identisch sind mit den vermeintlichen Streifen einer fremden ölartigen Flüssigkeit, welche Reinitzer bei Entdeckung der trüben Schmelzen (S. 275) zu sehen glaubte, weshalb ich Reinitzers Bezeichnungsweise „ölige Streifen“ bei-

[1]) Vgl. O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22. Taf. 4. Fig. 33; Ann. d. Phys. **35**. S. 210. 1911.

[2]) O. Lehmann, Flüssige Krystalle 1904. S. 40. Fig. 62—67.

behalten habe. Die Figuren 110—113 deuten an, dass sich mit „Perlen“ besetzte Ränder so zu vereinigen pflegen, dass sowohl oben wie unten regelmässiger Wechsel stattfindet. Die Enden der Basis eines Halbkegels sind durch die Achsen der angrenzenden entgegengesetzten Kegel in Verbindung mit den Basisenden der folgenden Halbkegel erster Stellung (Fig. 113a). Die Figuren 114 u. 115 deuten die Richtung der optischen Achsen und Blättchenebenen an. Diese Anordnung ist nur dann stabil, wenn, wie in Fig. 116 die Orientierung der als hemimorph (schalenartig) zu denkenden blättchenförmigen Moleküle

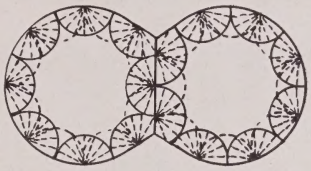


Fig. 113.

Fig. 113a.

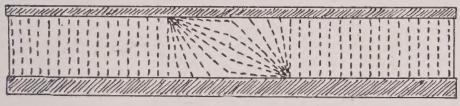


Fig. 114.

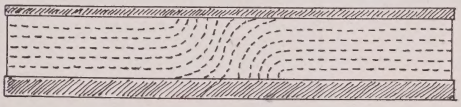


Fig. 115.

zu beiden Seiten des öligen Streifens, d. h. in den beiden halbisotropen Schichten, welche dort aneinander grenzen, eine gleichsinnige ist. Im

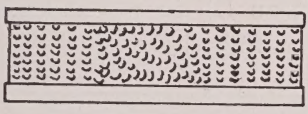


Fig. 116.

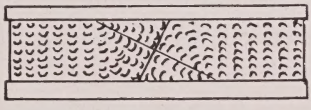


Fig. 117.

entgegengesetzten Fall, wie ihn Fig. 117[1]) schematisch darstellt, bildet sich eine Kette von konischen Störungen, wie in Fig. 111. Der Grund ist,

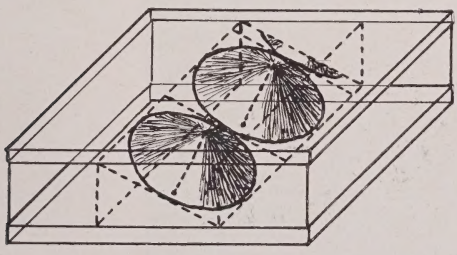


Fig. 118.

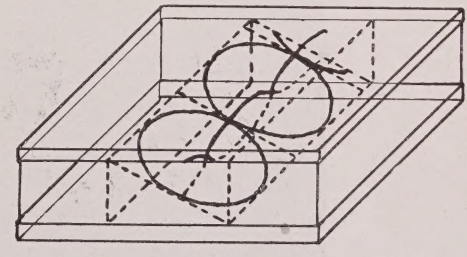


Fig. 119.

wie man sieht, der, dass sich die Zwillingsebene in Fig. 117 in eine Serie sich berührender Kreisflächen zerteilt, welche die Basisflächen der entstehen-

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **48**, 740, 1915; Phys. Zeitschr. **17**, 244, 1916.

den doppeltkonischen Störungen sind, wobei aber die Achsen der Kegel, da sie sich gegenseitig beeinflussen, nicht gerade bleiben, wie in Fig. 118, sondern nach Herstellung des Gleichgewichts ebenfalls Kreise bilden, die mit den genannten verschlungen sind, wie Fig. 119 darstellt.

Fig. 120.

Jeder halbe Basisrand oben ist mit dem entgegengesetzt liegenden unten durch zwei Achsen zu einer geschlossenen Linie verbunden, in welche die angrenzenden wie Kettenglieder eingefügt sind.

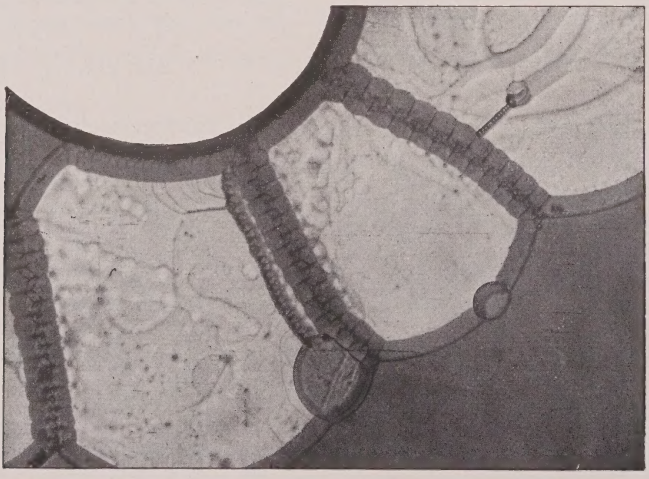


Fig. 121.

Die Figuren 120 und 121 zeigen solche aus verketteten konischen Störungen bestehende „ölige Streifen“ in natürlichem, Fig. 122 bzw. 123 in polarisiertem Licht; Fig. 124 stellt ein Strukturschema dar. Fig. 125 bietet

die Ansicht einer halbisotropen Schicht, welche sowohl einen breiten glatten öligen Streifen enthält, wie einen kettenförmigen. Zwischen gekreuzten Nikols

Fig. 122.

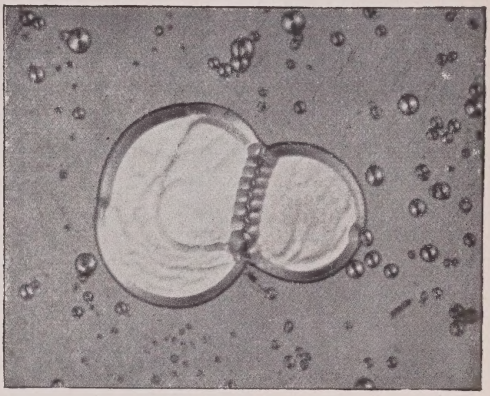


Fig. 123.

ist das Aussehen eines öligen Streifens der letzteren Art natürlich entsprechend kompliziert, wenigstens bei Paraazoxyzimtsäureäthylester in Olivenöl (oder besser Cholesteryloleat), auf welchen sich die wiedergegebenen Figuren beziehen[1]). Bei Ammoniumoleathydrat kann sich die Verkettung lösen, so dass scheinbar eine Aneinanderreihung von Sphärokrystallen entsteht, die in Wirklichkeit einzelne konische Störungen sind (s. Flüssige Krystalle, 1904, Taf. 9, Fig. 6).

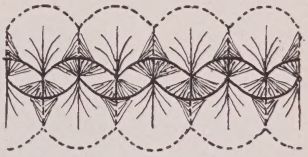


Fig. 124.

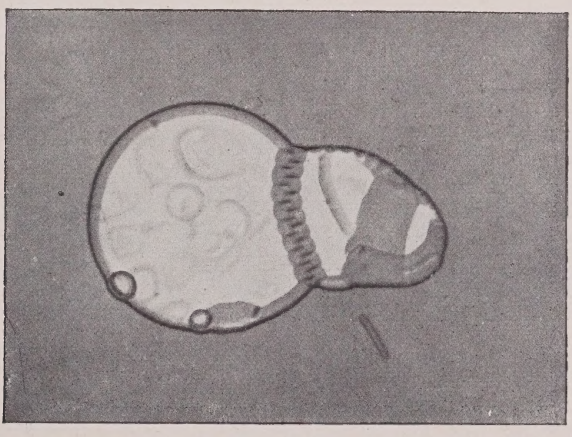


Fig. 125.

Sind die zusammenfliessenden halbisotropen Schichten nur mit gleichmässigen, gestörten Randzonen versehen, so ist häufig das Endergebnis nichts-

[1]) Bemerkung zu Fig. 117 S. 325: Die Lage der Moleküle an der Zwillingsebene ist hier nicht entgegengesetzt wie bei der Fig. 50c, (oben) die der vorangehenden Fig. 50b entspricht, während Fig. 117 den Übergang zu Fig. 51 bildet.

destoweniger dasselbe, indem sofort bei der Berührung die Kegel von selbst entstehen und sich derart gegeneinander verschieben, dass die beschriebene stabile kettenartige Verschränkung entstehen muss.

Auch bei stäbchenförmigen halbisotropen flüssigen Krystallen entstehen vielfach von selbst konische Störungen, wahrscheinlich infolge von Deformation durch die Oberflächenspannung oder infolge der Strömung beim Zusammenfliessen. Die Achse der Kegel ist immer parallel der optischen Achse des Krystalls (d. h. der Längsrichtung der Stäbchen), sofern nicht durch Verkettung Schiefstellung eintritt. Letzteres ist bereits bei den einfachen Kryställchen der Fall, die sich durch Ausscheidung aus erkaltender alkoholischer Lösung bilden und, solange sie noch Raumgitterstruktur haben, die Form tetragonaler Oktaeder annehmen sollten (S. 284).

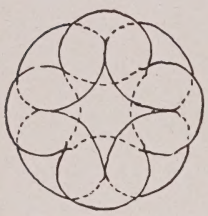


Fig. 126.

Fig. 127.

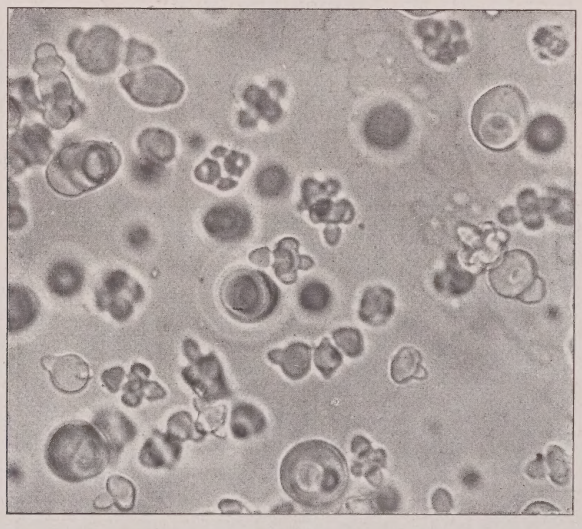


Fig. 128.

In der Richtung der Achse betrachtet, müsste ein solches Kryställchen quadratischen Querschnitt zeigen; die Oberflächenspannung strebt aber, denselben zur Kreisform zusammenzudrücken. Infolgedessen entstehen an den vier Ecken konische Störungen, doch nicht einfach Doppelkegel, sondern, weil es sich um den Rand einer halbisotropen Masse handelt, so wie im obigen beschrieben und in Fig. 126 angedeutet, abwechselnd nach oben und unten gerichtete halbe Kegel, die sich sofort infolge der Verkettung abwechselnd

nach der einen und anderen Seite schief stellen, so dass der Krystall, von der Seite gesehen, das Aussehen Fig. 127 gewinnt, wie man aus den Photographien 128 und 129[1]) (Ammoniumoleathydrat) ersehen kann.

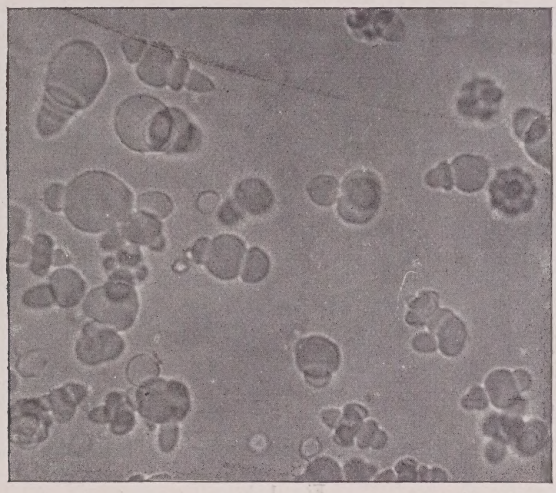
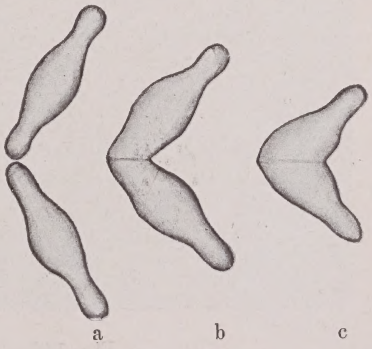


Fig. 129.

17. Zwillinge flüssiger Krystalle und Umklappen.

Fliessen zwei flüssige Krystalle unter einem Winkel von 45° zusammen, so tritt nicht immer Drehung in parallele Stellung ein, es kann vielmehr ein winkelförmiger Krystall, ein Zwilling entstehen[2]) (Figuren 130a, b, c schematisch), wie man aus Fig. 131 (rechts) ersieht. Ist die Substanz, z. B. Paraazoxybenzoesäureäthylester, dichroitisch gefärbt, so erscheinen im polarisierten Lichte die beiden Teile des Zwillings verschieden gefärbt, wie die Photographie nach der Natur Fig. 132 erkennen lässt. Zwischen gekreuzten Nikols löscht ein solcher Zwilling natürlich einheitlich aus.



a b c

Fig. 130.

Ebenso können durch Vereinigung von drei Individuen unter 120° Drillinge hervorgehen, wie Fig. 131 ebenfalls für Paraazoxyzimtsäureäthylester aus Piperin zeigt.

Bei halbisotropen Schichten (insbesondere bei Paraazoxyzimtsäureäthylester, gemischt mit Paraazoxyphenetol und Piperin) sieht man öfters am Rande stäbchenförmige Zwillingskrystalle herauswachsen[3]), welche scheinbar besonders gross

[1]) O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912, Nr. 13. Taf. 2, Fig. 34.
[2]) Derselbe, Verh. d. D. phys. Ges. 15. 413. 1913.
[3]) Derselbe, Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. S. 17. Taf. I, Fig. 16b.

ausgebildete halbe Kegel sind, in Wirklichkeit aber nur Zwillinge der genannten Art, wobei die Achse des einen Krystalls (d. h. die der halbisotropen Schicht) in der Sehrichtung liegt (Fig. 133).

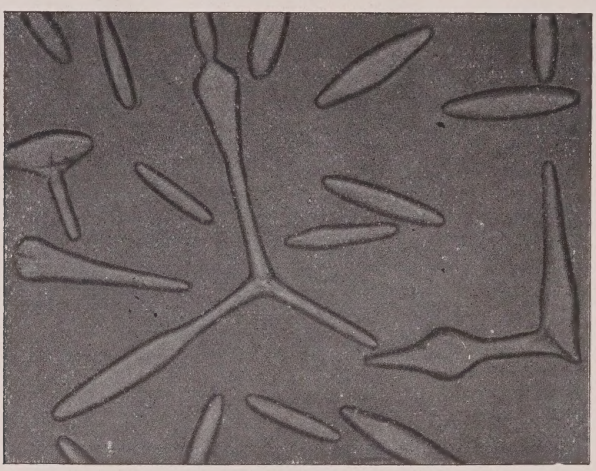


Fig. 131.

Bei der Bildung von Zwillingen treten in der Regel gleichzeitig konische Störungen auf, entweder so wie die Figuren 134 und 135 zeigen, wobei die Grenzfläche Basis eines im rechten Winkel gekrümmten Doppelkegels

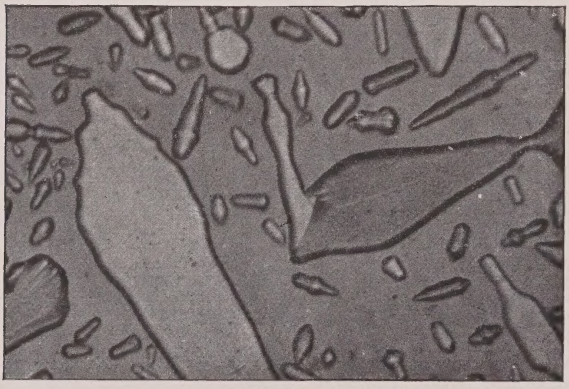


Fig. 132.

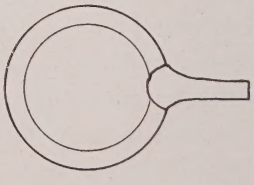


Fig. 133.

ist, oder wie bei Fig. 136, wobei der Rand der Basis eines halben Doppelkegels im einen Krystall sich als Achse eines Kegels im zweiten Krystall fortsetzt.

Wenn zwei oder mehr kleine Kryställchen in einen grossen Krystall bei Zwillingsstellung von entgegengesetzten Seiten einfliessen (Fig. 137 a und b), entstehen knorrige Missbildungen, beruhend auf Bildung gebogener konischer

Störungen analog denjenigen, bei den auf S. 284 besprochenen „Perlen“. Die parallel verlaufenden Achsen dieser Störungen können eine auffällige Längsstreifung des Krystalls bedingen. Ferner können mancherlei Ver-

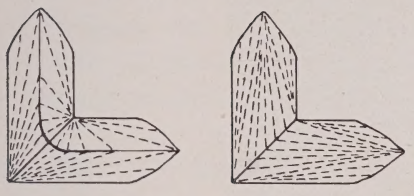


Fig. 134.

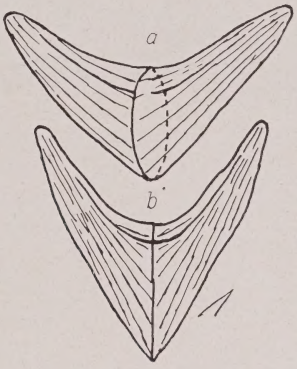


Fig. 135.

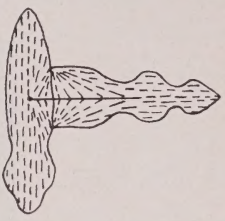


Fig. 136.

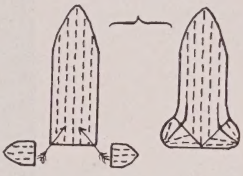


Fig. 137.

zierungen dadurch bewirkt werden, wie sie die Figuren 138, 139, 140 und 141 darstellen[1]), von welchen die letzte einem schräg liegenden Komplex konischer Störungen im Innern eines grösseren Krystalls entspricht. Fig. 142

Fig. 138.

Fig. 139.

Fig. 140.

Fig. 141.

gibt die Photographie eines Teils eines Krystalls ähnlich Fig. 138 zwischen gekreuzten Nikols.

Flüssige Zwillingskrystalle haben nicht dieselbe molekulare Stabilität wie homogene flüssige Krystalle. So beobachtete

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **35**, 211, 1911.

ich[1]) z. B. bei Paraazoxyzimtsäureäthylester, welcher mit etwas Paraazophenetol versetzt war, einen Zwilling von der Form eines Doppelkegels, wie Fig. 143a zeigt. Plötzlich klappten die beiden Hälften gegeneinander um, bis zur rechtwinkligen Stellung, Fig. 143b, und auch diese

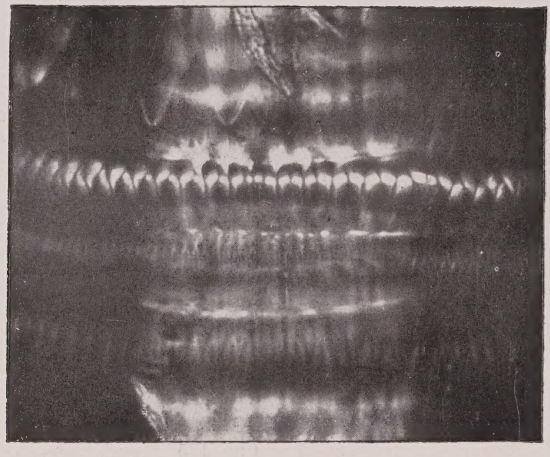


Fig. 142.

Form hatte nicht dauernden Bestand, sondern nach einiger Zeit setzte sich das Umklappen fort, so dass der einfache Kegel Fig. 143c resultierte. Dieser wuchs nun wieder zu einem Zwilling, wie Fig. 143a, aus, worauf das Umklappen in gleicher Weise sich wiederholte.

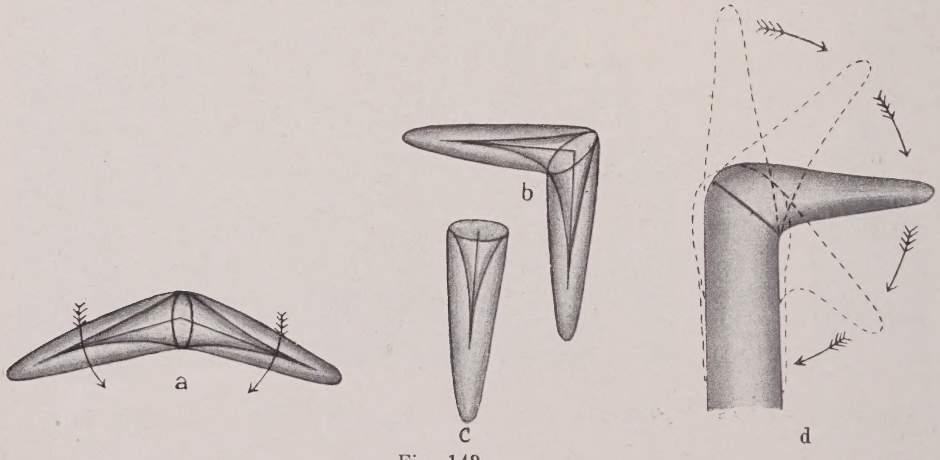


Fig. 143.

Bei einem grossen im Kapillarrotator gebildeten halbisotropen Krystall von Ammoniumoleathydrat beobachtete ich einen ähnlichen Vorgang[2]). Die

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **19**, 409. Fig. 20. 1906. Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. Taf. 1. Fig. 16b; Ann. d. Phys. **35** S. 210. 1911.

[2]) Derselbe, Arch. sc. phys. et anat. 32, 10. Taf. 1. Fig. 5.

Spitze eines grossen halbisotropen Krystalls bog sich plötzlich gemäss Fig. 143 d unter rechtem Winkel um, sodann nach einiger Zeit nochmals, so dass sie nunmehr in entgegengesetzter Lage mit der Hauptmasse des Krystalls verschmolz. Da durch diese Vorgänge die Oberfläche, also die Oberflächenenergie kleiner wird, ist vermutlich Ursache des Umklappens die Oberflächenspannung, welche die stäbchenförmigen Gebilde der Kugelform ähnlicher zu machen sucht.

Bei den sehr kleinen normalen flüssigen Krystallen von Ammoniumoleat, Lecithin und Paraazoxybenzoesäureäthylester sieht man häufig (siehe Fig. 22) in der Richtung der Nebenachsen feinere Ästchen in Zwillingsstellung anwachsen (bei pseudoisotropen Krystallen deren mehr als vier, auch in schiefer Richtung), welche nach einiger Zeit umkippen und in paralleler Stellung in den Hauptkrystall einfliessen [1]).

18. Biegung, Drillung und Knickung flüssiger Krystalle.

Infolge des Mangels einer Elastizitätsgrenze und wegen ihrer sehr geringen inneren Reibung können die schleimig-flüssigen Krystalle beim Strömen der Mutterlauge, in welcher sie schweben, sich so deformieren, wie wenn sie nur mit Polarisationsfähigkeit ausgestattete Teile der Mutterlauge selbst wären [2]). Krümmen sie sich dabei, so beobachtet man nicht stetige Änderung der Auslöschungsrichtungen wie bei der Verbiegung plastischer fester Krystalle, sondern Auftreten konischer Störungen.

Fig. 144.

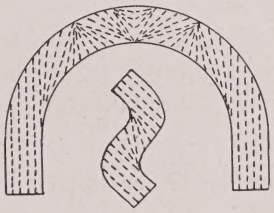


Fig. 145.

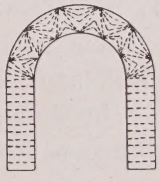


Fig. 146.

Versuche über Biegung langer stäbchenförmiger Krystalle, die mittels des Deformatoriums (Fig. 19) leicht ausgeführt werden können, ergaben, dass auch hier keine stetige Krümmung der optischen Achsen, sondern nur Fächerstruktur durch Bildung abwechselnd entgegengesetzt gerichteter konischer Störungen auftritt, wie die Figuren 144 und 145 andeuten [3]).

Wird ein schleimig-flüssiger Krystall, der nicht in der Richtung der Achse, sondern quer dazu ausgedehnt ist (z. B. eine halbisotrope Schicht) ge-

[1]) O. Lehmann, Heidelb. Sitzb. 1912. Nr. 13. Taf. 1. Fig. 16, 52, 53.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4. 462. 1889. Bei Ausführung des Versuchs kann man sich einer sehr feinen Kapillare aus Glas bedienen, die man in das Blasröhrchen des Mikroskops einkittet, indem man durch Wechsel des Luftdrucks die Krystalle in dieselbe abwechselnd einsaugen und daraus ausstossen lässt.

[3]) Vgl. auch analoge Bildungen bei einfachen flüssigen Krystallen von Ammoniumoleathydrat, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13. Taf. 2. Fig. 19; Taf. 3. Fig. 55 und Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 413, 1913.

bogen, so entsteht naturgemäss eine fächerartige Gruppierung konischer Störungen, wie Fig. 146 im Durchschnitt andeutet. Durch Verschieben von Deckglas und Objektträger gegeneinander können flüssige Krystalle zu langen Bändern ausgezogen werden, in welchen sich von selbst die optische Achse überall senkrecht zur Verschiebungsrichtung stellt (erzwungene Homöotropie), somit auch die Achsen der konischen Störungen, die als mehr oder minder feine Streifung erscheinen. Dieselben können verkettete Störungen sein oder auch nebeneinander liegende (gewöhnlich halbe) doppeltkonische Störungen.

Sich selbst überlassen, suchen sich die Bänder zu kontrahieren, wobei einzelne solcher doppeltkonischer Störungen dadurch verschwinden, dass der Radius der Kegelbasis kleiner und kleiner und schliesslich Null wird. Ferner zeigt sich ein Bestreben der Bänder, Zickzackform anzunehmen, unter fächerartiger Gruppierung der Streifung abwechselnd nach der einen und anderen Richtung, wodurch grosse konische Störungen hervorgehen, wie sie die Figuren

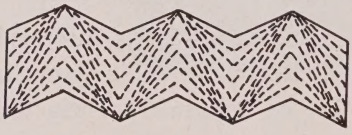


Fig. 147.

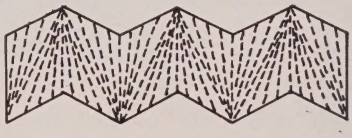


Fig. 148.

147 und 148 zeigen. Die Kontraktion ist jedenfalls Wirkung der Oberflächenspannung, die Änderungen der Struktur sind durch die Wirkungsweise der molekularen Kräfte bedingt. (Vgl. auch Rekrystallisation S. 270.)

In einfacher Art kann man ferner die Bildung ähnlicher konischer Störungen beobachten bei einer mittels des Deformatoriums (Fig. 19) herge-

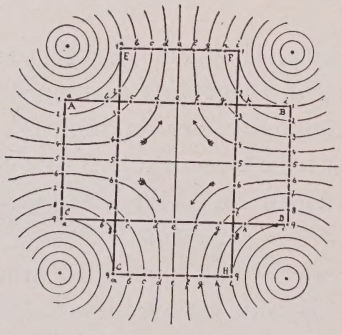


Fig. 149.

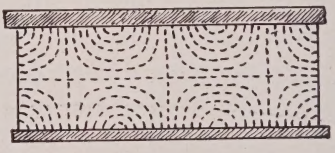


Fig. 150.

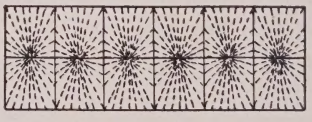


Fig. 151.

stellten halbisotropen Schicht von Ammoniumoleathydrat zwischen gekreuzten Nikols [1]), wenn man den Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas durch Anziehen der erwähnten vier Stellschrauben erweitert.

[1]) Die zweckmässig durch eine Kuppelungsstange zur gleichzeitigen Drehung verbunden sind.

Anlass zur Störung der Molekularanordnung bildet wohl das Gleiten der Molekülschichten aneinander, wobei die Gleitflächen im Durchschnitt ungefähr den Strömungslinien bei zwei parallelen, aber entgegengesetzt rotierenden Wirbelringen (Fig. 149) entsprechen [1]), deren zahlreiche nebeneinander auftreten können (Fig. 150 und 151).

Wird durch Strömung halbisotroper Masse eine Verlängerung der aus verketteten Kegeln gebildeten öligen Streifen (z. B. in Cholesterylbenzoat) herbeigeführt, so geschieht dies durch sprungweise Neubildung von Kegeln, ebenso eine Verkürzung durch sprungweises Verschwinden von Kegeln. Glatte ölige Streifen ziehen sich einfach in die Länge. Sehr gut kann man dies z. B., wie Fig. 152 andeutet, sehen, wenn sich die Masse relativ zu einer Luftblase verschiebt, um deren Rand (Oberfläche) ein glatter öliger Streifen sich herumzieht (Fig. 153). Durch die Strömung wird er hinter der Blase zu einem geraden Streifen ausgezogen, der sich beliebig verlängern und auch krümmen kann [2]). Fig. 154 zeigt eine Photographie eines durch thermische Strömungen gebildeten Netzes öliger Streifen bei Cholesterylbenzoat.

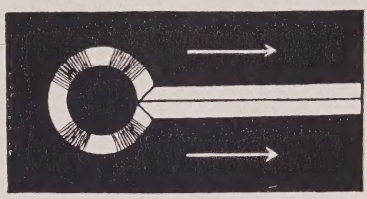


Fig. 152.

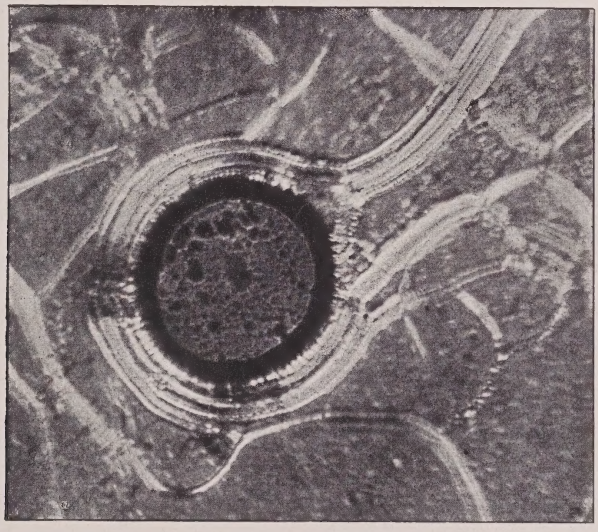


Fig. 153.

Leitet man einen hochgespannten elektrischen Strom durch die Masse, wodurch konvektive Strömungen [3]) sich ausbilden, so nehmen die öligen Streifen die Form der Stromlinien an, wie aus Fig. 155 zu ersehen.

[1]) O. Lehmann, Verh. d. D. phys. Ges. **16**, 447, 1914.
[2]) Derselbe, Phys. Zeitschr. **7**. 578. 1906.
[3]) Derselbe, Molekularphysik **1**. 825. 1888; **2**. 222. 1889.

Bei zu weitgehender Krümmung kann es vorkommen, dass plötzliche Knickung eintritt, indem an der betr. Stelle die Moleküle in Zwillingsstellung zueinander kommen, d. h. in eine Gleichgewichtslage, bei der ihre Achsen gekreuzt sind. Sehr häufig sieht man in halbisotropen Schichten

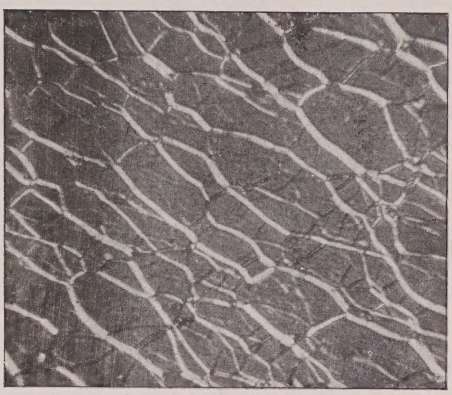


Fig. 154.

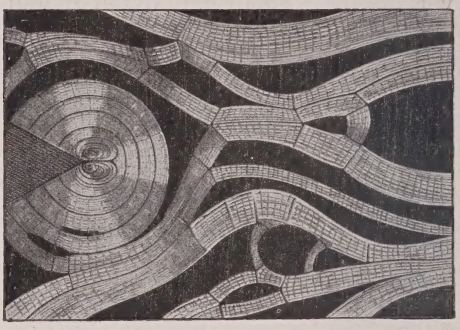


Fig. 155.

durch Knickung glatter öliger Streifen leiterartige Gebilde entstehen, wie Fig. 156 zeigt, wobei an den Ansatzstellen der Sprossen solche Zwillingsbildung auftritt.

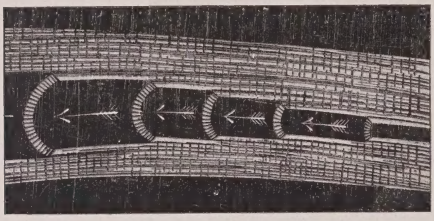


Fig. 156.

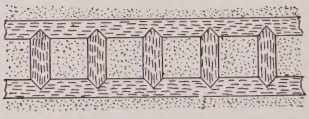


Fig. 157.

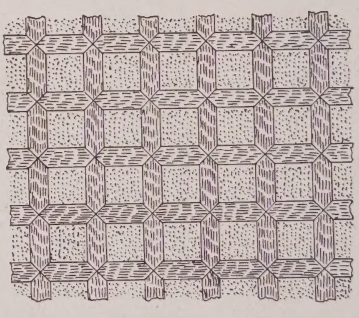


Fig. 158.

Wird die halbisotrope Schicht lange Zeit bei konstanter Temperatur erhalten, am besten unter Benutzung des Ölbadmikroskops[1]), so können sich regelmässige Netzwerke öliger Streifen, insbesondere solche mit quadratischen Maschen gemäss Fig. 157 und 158 bilden[2]).

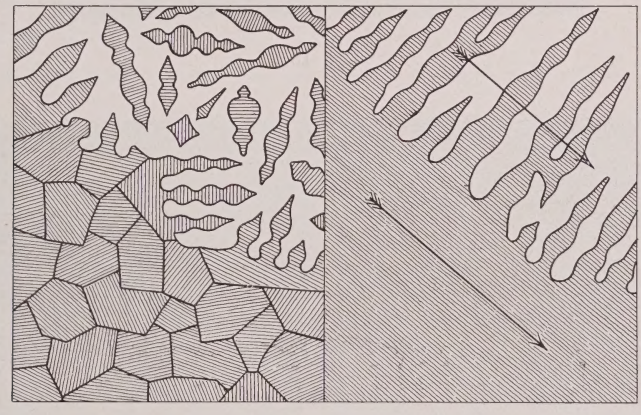
[1]) O. Lehmann, Das Krystallisationsmikroskop 1910, S. 72.

[2]) Derselbe, Physik. Zeitschr. **7**. 578. 1906; **11**. 581. 1910; Die neue Welt d. flüssigen Krystalle 1911, S. 197 und 233.

Nach Vorländer und Hauswaldt sollen ferner, wie sie aus den Erscheinungen im konvergenten polarisierten Licht schliessen, in ausgedehnten Schichten Knickungen auftreten, derart, dass diese aus zwei oder mehr Schichten bestehen, in welchen die Molekülachsen verschiedene Richtung haben. Nur in den unmittelbar dem Glase anliegenden wären dieselben senkrecht zu diesem[1]). Die im konvergenten Licht auftretenden Ringsysteme ähneln den verzerrten Ringsystemen einer Kalkspatdoppelplatte von Brezina, in der zwei wenig schief zur Achse geschnittene Kalkspatplatten so zusammengesetzt sind, dass die Achsen einer Ebene parallel liegen.

19. Erzwungene Homöotropie, homogene Netze.

Die durch die Adsorption von Glasflächen hervorgerufene (S. 296 besprochene) Anschmiegung der Moleküle kann verbessert oder beschleunigt werden, wenn man einen Druck senkrecht zur Glasfläche ausübt, z. B. wenn man mit einer Präpariernadel auf das Deckglas drückt oder auch wenn man



a b

Fig. 159.

dieses etwas hin- und herschiebt. Die konischen Störungen, welche eine gewisse Stabilität zeigen, werden dadurch zerstört und die Anschmiegung der Moleküle an das Glas erleichtert[2]), das trübe Aussehen der Schicht beseitigt.

Haften die flüssigen Krystalle nicht am Glase, sondern befinden sich einzelne Krystallindividuen frei in einer Flüssigkeit, z. B. Kryställchen von Ammoniumoleathydrat in Schmieröl oder in gesättigter alkoholischer Lösung, so bewirkt das Hin- und Herschieben des Deckglases, dass sich die Kryställchen wie Walzen mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur Verschiebungsrichtung stellen (Figuren 159 a, b und 160), eventuell, falls sie dicht gedrängt sind,

[1]) D. Vorländer und H. Hauswaldt, Acta nova. Halle a. S. **90**. 107. 1909; Zeitschr. phys. Chem. **61**. 1907. — D. Vorländer, Ber. d. D. chem. Ges. **31**. 2042. 1908.

[2]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **19**. 408. 1906.

zu einem Netzwerk (Fig. 161) oder einer dünnen Lamelle zusammenfliessen, derart, dass überall die eine Auslöschungsrichtung in der Richtung der Verschiebung liegt, die andere senkrecht dazu. Die blättchenförmigen Moleküle

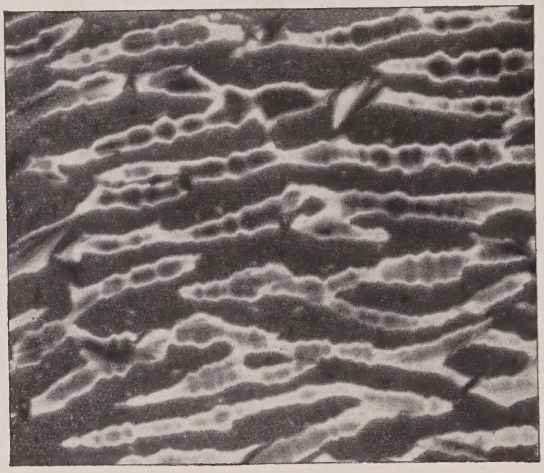


Fig. 160.

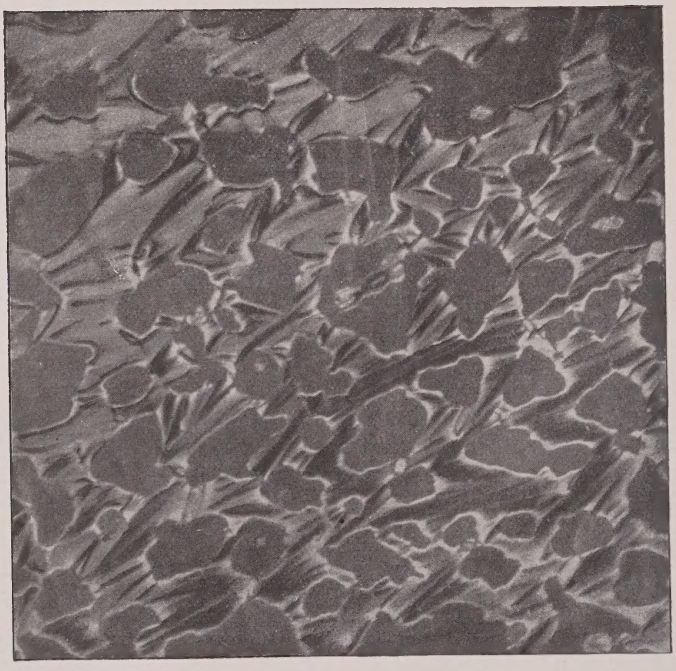


Fig. 161.

verhalten sich also ähnlich wie Lenkrollen an Möbeln, die sich ebenfalls in die Verschiebungsrichtung stellen (ihre Achsen senkrecht dazu), also so, dass

der Widerstand gegen die Verschiebung möglichst gering wird. Ich nannte diese Erscheinung „erzwungene Homöotropie“[1]) (vgl. S. 267 u. 270).

Fig. 162 zeigt die Wirkung beim Eindringen einer Spitze in Ammoniumoleathydrat zwischen gekreuzten Nikols. Der Deutlichkeit wegen ist hier wie bei Fig. 159a statt der Masse mit konischen Störungen ein Aggregat gesetzt.

Bei Torsion einer auf Quecksilber schwimmenden[2]) Schicht von Ammoniumoleat verringerte sich der Reibungswiderstand da, wo die Parallelrichtung der Moleküle stattgefunden hatte, d. h. dicht an der Achse, so, dass sich die Torsion nicht auf entferntere Partien fortpflanzte. Für die Wirkung der Schmiermittel dürfte deshalb, wie man hieraus schliessen kann, die Form der Moleküle von wesentlichem Einfluss sein, auch wenn nur ein Teil derselben günstige Form hat. Die Parallelrichtung kommt auch durch Doppelbrechung zum Ausdruck, wie namentlich die Versuche von Kundt[3]) lehren.

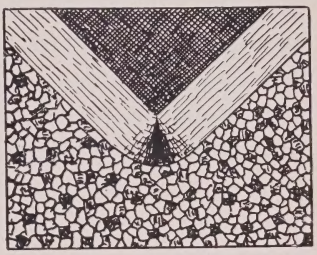


Fig. 162.

Von besonderem Interesse in dieser Hinsicht sind die Untersuchungen von H. Sandqvist[4]) bei 10-Bromphenanthren 3- oder 6-sulfosäure, insofern diese Substanz durch Wasseraufnahme sich in eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssig-krystallinische Masse verwandelt, die bei weiterem Wasserzusatz in eine sehr zähe isotrope Lösung übergeht, deren Viskosität mit Zunahme der Verdünnung aber rasch abnimmt, so dass der Schluss berechtigt erscheint, sie enthalte noch anisotrope Moleküle von gleicher Art wie diejenigen, aus welchen die flüssigen Krystalle bestehen (vgl. S. 263).

20. Flüssige Mischkrystalle, künstliche Färbung, Diffusion.

Vermutlich handelt es sich bei dem eben besprochenen scheinbar stetigen Übergang zähflüssiger in leichtflüssige Krystalle um Bildung von Mischkrystallen von zwei oder mehr Verbindungen mit verschiedenem Wassergehalt, was nach meinen Untersuchungen über anormale Mischkrystalle[5]) möglich ist.

Dass zähflüssige Krystalle (ebenso wie feste) fremde Stoffe, namentlich isomorphe, regelmässig orientiert aufnehmen können, beobachtete ich zuerst

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **12**. 318. 1903; Physik. Zeitschr. 8. 386. 1907; Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911, 183; Ann. d. Phys. **50**. 586. 1916.

[2]) Derselbe, Die neue Welt der flüssigen Krystalle 147. Fig. 84.

[3]) A. Kundt, Wied. Ann. **13**, 129, 1881; G. de Metz, Scientia, Paris 1906 Nr. 26.

[4]) H. Sandqvist, Kolloidzeitschr. **19**. 113. 1916.

[5]) Vgl. S. 270. Nach O. Schaller (Zeitschr. f. Elektrochemie 1917. 121) vermag metallisches Wolfram, Mischkrystalle mit Thoroxyd zu bilden; nach L. Wöhler (ebenda 125) Kupferoxydul mit Kupferoxyd und Palladiumoxydul mit Palladium.

bei der regulären Modifikation des Jodsilbers, welche in beschränktem Mass Mischkrystalle mit Bromsilber bildet[1]).

Weiter fand ich bei der Elektrolyse des regulären Jodsilbers[2]), dass dasselbe auch frei bewegliche Silberionen und unbewegliche Jodionen enthalten muss, d. h. Beimischungen, bei welchen von Isomorphie keine Rede sein kann und die sicher auch nicht in Form grobkörniger Einschlüsse vorhanden sind.

Die zähflüssigen Krystalle des sauren Ammoniumoleathydrats scheinen in weitgehendem Masse das schleimig-flüssige krystallinische Ammoniumoleathydrat aufnehmen zu können, ebenso diese jenes. Aus Propylalkohol oder anderen höheren Alkoholen sich ausscheidende schleimig-flüssige Krystalle von Ammoniumoleathydrat zeigen nämlich nur träge Bewegungserscheinungen vermutlich deshalb, weil das Lösungsmittel ihnen etwas Ammoniak entzieht und das übrigbleibende zähflüssige saure Ammoniumoleathydrat von den Krystallen aufgenommen wird und deren innere Reibung erhöht[3]).

Die schleimig-flüssig-krystallinischen Modifikationen der verschiedenen Verbindungen der Ölsäure (sowie auch der Linol- und Ricinolsäure) scheinen in allen Verhältnissen miteinander mischbar zu sein, ebenso auch mit den schleimig-flüssigen Krystallen von Lecithin und Phrenosin, obschon eine chemische Verwandtschaft mit diesen nicht vorhanden ist. Ebenso mischen sich die schleimig-flüssig-krystallinischen Modifikationen der verschiedenen Cholesterylverbindungen im allgemeinen, d. h. die Moleküle der einen lagern sich regelmässig orientiert in die Krystalle der anderen ein. In beschränktem Masse mischen sich die Cholesterylverbindungen mit Paraazoxyzimtsäureäthylester usw. Vermutlich findet an der Grenze solcher mischbarer schleimig-flüssiger Krystalle auch Diffusion statt, doch dürfte sich dieselbe mit nur sehr geringer Geschwindigkeit vollziehen.

Beim Erkalten eines schleimig-flüssig-krystallinischen Gemisches von 7 Teilen Cholesterylcaprinat mit 3 Teilen Paraazoxyanisol sieht man bei Verwendung des Mikroskops für thermische Analyse[4]), grosse feste Krystalle der zweiten Substanz sich ausscheiden, welchen notwendigerweise das Material durch Diffusion in der flüssig-kristallinischen Masse zuströmen muss.

Dass zwischen den Molekülen schleimig-flüssiger und solchen fester Krystalle eine Richtkraft auftreten kann, ergibt sich aus der Möglichkeit der Bildung von Schichtkrystallen, welche der oben S. 271 erwähnten Bildung von Schichtkrystallen fester Krystalle[5]) unter sich analog ist. So lagern sich

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **24**. 1. 1885. Nach K. Mönkemeyer, Dissert. Göttingen 1906, vermag sie auch 13% Chlorsilber aufzunehmen (nicht aber letzteres Jodsilber).

[2]) Derselbe, Wied. Ann. **38**. 398. 1889.

[3]) Derselbe, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13. S. 7. Anm. 13.

[4]) Derselbe, Das Krystallisationsmikroskop 1910. 72.

[5]) Siehe die Literatur in O. Lehmann, Molekularphysik **1**. 393. 1888.

meinen Beobachtungen zufolge die fliessenden Krystalle von Dimethylaminoleat an an feste von Cetylalkohol; die fliessenden Krystalle von Paraazoxyzimtsäureäthylester an feste von Parachlorchinolin oder solche einer Verbindung mit Azobenzol; bei einer von Jäger hergestellten Cholesterylverbindung lagerten sich die flüssigen Kryställchen regelmässig orientiert an an die festen einer darin enthaltenen Verunreinigung[1]). Umgekehrt vermögen die schleimig-flüssigen Krystalle des Ammoniumoleathydrats kleine feste Krystallblättchen Cholesterin zu paralleler Einlagerung zu zwingen[2]).

In ähnlicher Weise wirkt die molekulare Richtkraft zwischen flüssigen und festen Molekülen bei der Umwandlung fester Krystalle in flüssige und umgekehrt, insofern in der Regel die neue Modifikation regelmässig orientiert gegen die frühere auftritt, und zwar ist die gegenseitige Stellung immer dieselbe. Man beobachtet dies z. B. bei der Umwandlung von Paraazoxyzimtsäureäthylester[3]), sowie bei der Umwandlung von Phrenosin[4]) und bei den beiden schleimig-flüssig-krystallinischen Modifikationen von Cholesterylcaprinat unter sich[5]). (Vgl. S. 345.)

Bei Mischkrystallen von Phrenosin mit Cholesterin[6]) stellt sich beim Übergang in die feste Modifikation eine auffällige Schraffierung ein. Beim Erwärmen, d. h. bei der Rückumwandlung in die flüssig-krystallinische Modifikation, verschwindet sie wieder und macht einer dazu senkrechten Schraffierung Platz. Es lassen sich auch Mischkrystalle herstellen, welche am einen Ende vorwiegend Phrenosin, am anderen Ammoniumoleathydrat oder Lecithin enthalten. Ein solcher erhält beim Abkühlen die Schraffierung nur am ersteren Ende, und zwar ist sie quer zur Längsrichtung.

Besonders leicht festzustellen ist die Aufnahme von Farbstoffen durch flüssige Krystalle, wenn solche künstliche Färbung im allgemeinen auch ebenso selten möglich ist, wie die fester Krystalle. Phrenosin und Ammoniumoleathydrat lassen sich dichroitisch färben mit Safranin, Methylenblau, Modebraun, Magdalarot usw.[7]). Bei letzterem erhielt ich besonders intensive Färbung, wenn die Löslichkeit in der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Olivenöl vermindert wurde. Der auftretende Dichroismus bestätigte, dass sich der Farbstoff regelmässig orientiert einlagert.

Scheinbar verschwindet der Dichroismus der Ammoniumoleathydratkrystalle nach einiger Zeit, weil „Anschmiegung“ derselben (S. 296) eintritt und in der Richtung der Achse kein Dichroismus vorhanden sein kann. Durch

[1]) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **11**. 580. 1910.

[2]) Derselbe, Verh. d. D. phys. Ges. **10**, 327, 1908; Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911. S. 204.

[3]) Derselbe, Ann. d. Phys. **19**. 410. 1906.

[4]) Derselbe, Ann. d. Phys. **43**. 122. 1914.

[5]) Derselbe, Zeitschr. phys. Chem. **56**. 753. 1906.

[6]) Derselbe, Ann. d. Phys. **43**. 123. 1914.

[7]) Derselbe, Ann. d. Phys. **8**. 908. 1902; **43**. 124. 1914.

Hin- und Herschieben des Deckglases wird er sofort infolge der erzwungenen Homöotropie (S. 336) wiederhergestellt[1]).

Flüssige Krystalle von Paraazoxybenzoesäureäthylester färben sich leicht durch Zusatz von Paraazophenetol, jedenfalls weil sich letzteres dabei zum Teil in die flüssig-krystallinische Modifikation umwandelt und als solche aufgenommen wird.

21. Innere Lösung und Schmelzung, Überkühlung.

Die Änderung des Brechungsindex[2]), der Dichte, der inneren Reibung usw.[3]) bei Bildung von Mischkrystallen entspricht im allgemeinen der Mischungsregel. Ebenso die Änderung der Umwandlungstemperaturen den für nicht krystallinische Schmelzen geltenden Regeln[3]), wobei also unter Umständen das Existenzgebiet der flüssigen Krystalle erheblich vergrössert wird, was die Untersuchung derselben erleichtert[4]).

Man hat dies öfters dahin missverstanden, die flüssigen Krystalle hätten ein besonders hohes Lösungsvermögen für fremde Stoffe[5]), was keineswegs zutrifft.

Bei der Ausscheidung der festen Krystalle von Paraazoxyanisol aus der oben (S. 339) erwähnten flüssig-krystallinischen Mischung von 7 Teilen Cholesterylkaprinat mit 3 Teilen der genannten Substanz sieht man um diese Krystalle grosse „Höfe“ sich bilden, jedenfalls deshalb, weil dort infolge des geringeren Übersättigungsgrades der Lösung die Umwandlungstemperatur eine andere ist als in den weiter entfernten stark übersättigten Gebieten[6]). Für krystallinisch-flüssige Lösungen gibt es also Sättigungskonzentration und Übersättigung in gleicher Weise wie für amorph-flüssige.

Den Verlauf der Sättigungskurven sowie der Übersättigung habe ich für verschiedene Mischungsverhältnisse der genannten Stoffe genau festgestellt und durch Kurven wiedergegeben[7]) (Fig. 163). Dabei stellte sich heraus, dass diese Kurven sich keineswegs stetig mit dem Mischungsverhältnis ändern, wie gewöhnlich angenommen wird, sondern plötzlich abbrechen können[8]).

Erwärmt man grössere Krystalle von Ammoniumoleathydrat in der alkoholischen Lösung, in welcher sie sich ausgeschieden haben, so bilden sich im

---

[1]) O. Lehmann, Phys. Zeitschr. **11**, 575, 1910.

[2]) P. Gaubert, Bull. soc. min. **36**, 174, 1913; Compt. rend. **153**, 573, 1911.

[3]) R. Schenck, Krystallinische Flüssigkeiten und flüssige Krystalle, 1905.

[4]) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 750, 1906; Ann. d. Phys. **21**, 181, 1906; Ann. d. Phys. **16**, 160, 1905.

[5]) F. M. Jäger in O. L. Zeitschr. f. phys. Chem. **73**. 605. 1910; B. Gossner, Habilitationsschr. München 1908, 96; dagegen O. L. Wied. Ann. **41**. 527. 1890; Umschau **14**. 950. 1910.

[6]) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911. S. 206.

[7]) Derselbe, Zeitschr. phys. Chem. **73**. 598. 1910; Das Krystallisationsmikroskop 1910, S. 76, Tafel.

[8]) Manche Schlussfolgerungen der „Phasenlehre“, welche den Verlauf solcher Kurven als stetig voraussetzen, sind also mit Vorsicht aufzunehmen.

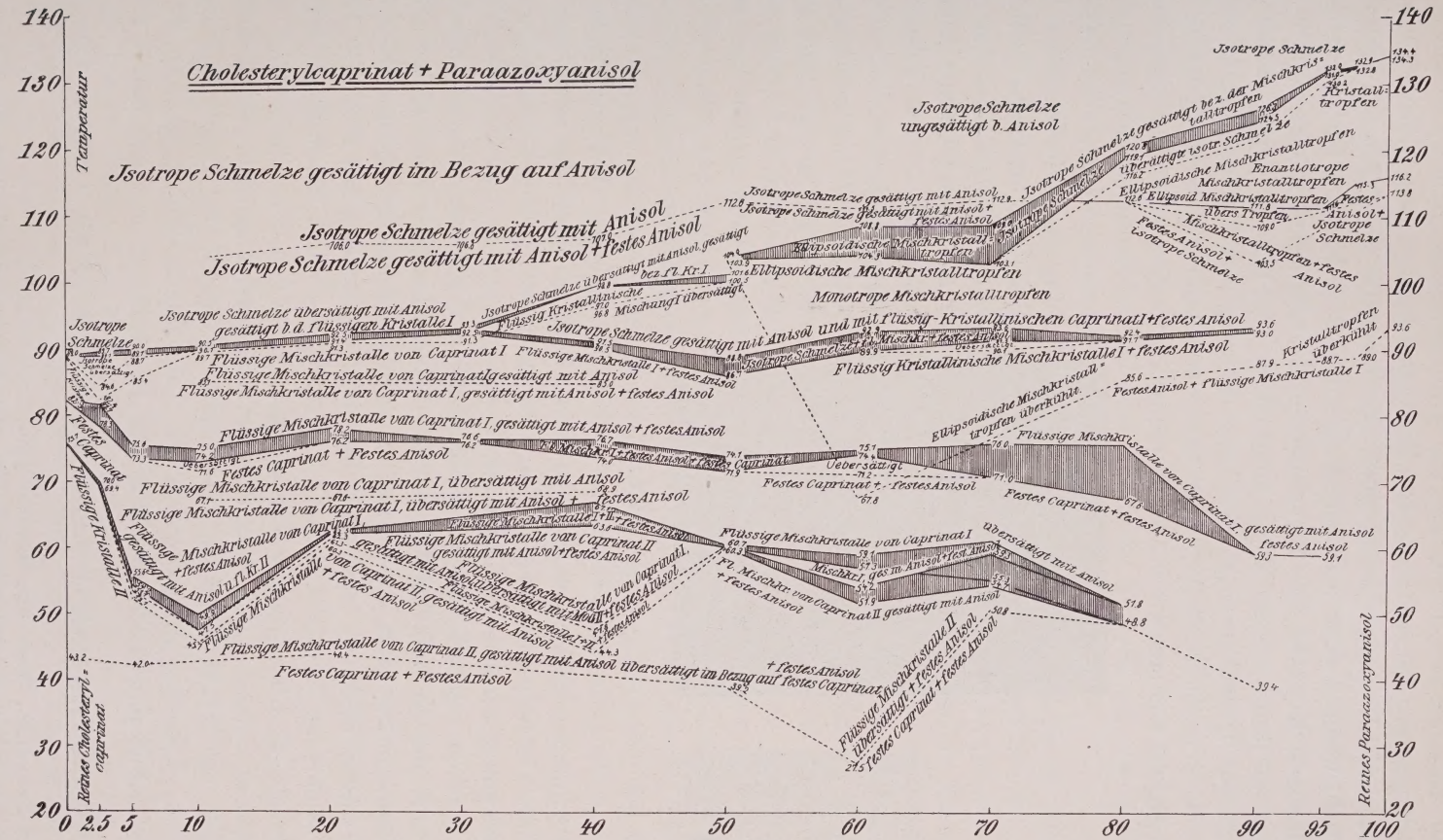

Sättigungstemperaturen bei verschiedenem Mischungsverhältnis.
Cholesterylcaprinat + Paraazoxyanisol
Temperatur
Jsotrope Schmelze gesättigt im Bezug auf Anisol
Jsotrope Schmelze gesättigt mit Anisol
Jsotrope Schmelze gesättigt mit Anisol + Festes Anisol
Jsotrope Schmelze ungesättigt b. Anisol
Jsotrope Schmelze übersättigt mit Anisol gesättigt b. d. flüssigen Kristalle I
Flüssige Mischkristalle von Caprinat I
Flüssige Mischkristalle von Caprinat I gesättigt mit Anisol
Flüssige Mischkristalle von Caprinat I, gesättigt mit Anisol + Festes Anisol
Festes Caprinat + Festes Anisol
Flüssige Mischkristalle von Caprinat I, übersättigt mit Anisol
Flüssige Mischkristalle von Caprinat II
Flüssige Mischkristalle von Caprinat II gesättigt mit Anisol + Festes Anisol
Flüssige Mischkristalle von Caprinat II, gesättigt mit Anisol
Festes Caprinat + Festes Anisol
Elliptoidische Mischkristalltropfen
Monotrope Mischkristalltropfen
Flüssig Kristallinische Mischkristalle I + Festes Anisol
Flüssige Mischkristalle von Caprinat I, übersättigt mit Anisol + Festes Anisol
Festes Caprinat + Festes Anisol
Flüssige Mischkristalle von Caprinat II gesättigt mit Anisol
Festes Caprinat + Festes Anisol
Reines Cholesterylcaprinat
Reines Paraazoxyanisol
0 2,5 5 10 20 30 40 50 60 70 80 90 95 100
20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140

Fig. 163.

Innern ellipsoidische Tröpfchen von Lösung (Ätzfiguren) in regelmässiger Orientierung zur Längsrichtung der Krystalle, d. h. es tritt innere Lösung ein, was nicht möglich wäre, wenn die Krystalle nicht das Lösungsmittel (Alkohol), wenigstens in geringer Menge, in sich enthielten. Gleiches gilt für die flüssigen Krystalle von Paraazoxybenzoesäureäthylester, welche sich aus Lösung in (sehr wenig) Xylol ausscheiden wie Fig. 54 zeigt, wobei die Achsen der Tröpfchen wegen konischer Störung der Krystallstruktur schief stehen[1]). Die ellipsoidische Form entspricht natürlich der Anisotropie der Lösungsgeschwindigkeit. Da die Krystalle halbisotrop sind, ist diese durch ein Rotationsellipsoid gegeben, dessen Rotationsachse die Richtung der optischen Achse hat. Bei den erwähnten ellipsoidischen Tröpfchen, die sich durch innere Lösung bilden, treten zu beiden Seiten in der Verlängerung der Rotationsachse konische Störungen auf (Figuren 164 und 165). Wahrscheinlich ist das selbständige Auftreten konischer Störungen beim Schmelzen der flüssigen Krystalle von Paraazoxybenzoe- oder -zimtsäureäthylester durch analoges inneres Schmelzen bedingt, welches als Beweis dafür zu betrachten wäre, dass die Krystalle isotrope Schmelze bereits in Lösung enthalten, ehe der Schmelzpunkt wirklich erreicht wird.

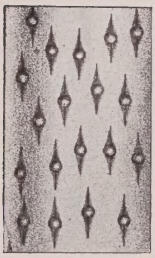


Fig. 164.

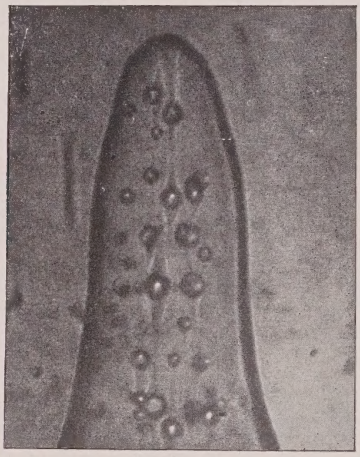


Fig. 165.

Die von mir oft beobachtete Möglichkeit der Unterkühlung[2]) flüssiger Krystalle, welche z. B. bei Mischungen von Cholesterylverbindungen soweit getrieben werden kann, dass dieselben noch bei Zimmertemperatur krystallinisch flüssig bleiben[3]), oder dass infolge der zunehmenden Zähigkeit harzartig zähflüssige Krystalle entstehen, ist ganz wie die Überkühlung isotroper Schmelzen als Übersättigung der Lösung der festen Modifikationen in der flüssigen aufzufassen; die Zunahme der Viskosität entspricht der Zunahme der Zahl der festen Moleküle. Sie wächst besonders bei Zusatz von Kolophonium. Um die Umwandlung in die feste Modifikation zu hindern, ist in manchen Fällen dienlich, die flüssigen Kryställchen in einer indifferenten

[1]) O. Lehmann, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. Taf. 4. Fig. 34. Siehe oben S. 307 Fig. 54.

[2]) Derselbe, Wied. Ann. 41. 525. 1890.

[3]) Derselbe, Molekularphysik 2. 588. 1889; Flüssige Krystalle 1904. 50.

Flüssigkeit schweben zu lassen, z. B. in geschmolzenem Zucker. Bei Stoffen, die nur monotrope flüssig-krystallinische Modifikationen haben, d. h. solche, die erst unterhalb des Erstarrungspunktes existenzfähig sind, kann man dieselben, wie ich fand, durch derartige Überkühlungsversuche wirklich erhalten [1]).

Man kann ferner durch Herstellung von Mischkrystallen enantiotrope flüssig-krystallinische Modifikationen stetig in monotrope überführen und umgekehrt [2]), was in Verbindung mit der Tatsache, dass bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen die einander entsprechenden flüssig-krystallinischen Modifikationen bald mono- bald enantiotrop sind [3]) beweist, dass ein Unterschied zwischen Monotropie und Enantiotropie von der Art, wie ich ihn früher vermutet hatte [4]), nicht vorhanden ist.

Man kann weiter in Hinblick auf das eingangs (S. 261) über die Aggregatzustände Gesagte fragen, ob sich das homogene Gleichgewicht der in der flüssig-krystallinischen Phase gelösten Modifikationen wie in anderen Fällen durch Anomalien der thermischen Ausdehnung, der spezifischen Wärme, der Oberflächenspannung, Dampftension usw. kundgibt. Wahrscheinlich sind diese Änderungen in Anbetracht der geringen Verschiedenheiten der Modifikationen und des sehr geringen Lösungsvermögens (des hohen Selbstreinigungsvermögens) der flüssigen Krystalle im allgemeinen zu unbedeutend, um wahrgenommen zu werden, doch liegen eine Anzahl von Bestimmungen der Viskosität in der Nähe der Umwandlungstemperatur vor [5]), die für meine Theorie der molekularen (physikalischen) Isomerie zu sprechen scheinen. Weiter spricht dafür, dass man, wie ich fand, bei Cholesterylazetat durch Beimischung von Kolophonium die Überkühlung so weit treiben kann, dass die flüssig-krystallinische Modifikation selbst bei Abkühlung bis zu Zimmertemperatur bestehen bleibt und harzartig zähe wird [6]).

Bei Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester fand Vorländer [7]) zwei leichter und zwei schwerer-flüssig-krystallinische Modifikationen (vgl. das folgende Kapitel), von welchen letztere bei fortschreitender Abkühlung harzartige Zähigkeit annahmen. Die flüssig-krystallinischen Modifikationen der Arylidenamino-α-alphylzimtsäureester, die die Konsistenz von dickem Zuckersaft haben, liessen sich bis auf Zimmertemperatur abkühlen und 3 bis 5 Minuten flüssig erhalten, ehe Erstarrung eintrat.

---

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **21**. 181. 1906; D. Vorländer, Zeitschr. phys. Chem. **57**. 357. 1906; Ber. d. D. Chem. Ges. **41**. 2045. 1908.

[2]) R. Schenck u. Schneider, Zeitschr. phys. Chem. **29**. 546. 1899; R. Schenck, Phys. Zeitschr. I. 427. 1900.

[3]) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **56**. 750. 1906; **73**. 598. 1910.

[4]) Enantiotropie = moleculare Polymerie, Monotropie = moleculare Metamerie; Derselbe, Zeitschr. f. Kryst. **1**. 97. 1877.

[5]) R. Schenck, Krystallinische Flüssigkeiten und flüssige Krystalle 1905; E. Bose, Phys. Zeitschr. **8**. 516. 1907; **9**. 708. 1908; **10**. 230. 1909.

[6]) O. Lehmann, Flüssige Krystalle 1904. 85.

[7]) D. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**. 2045. 1908.

Nach meiner obigen Theorie ist anzunehmen, dass auch Verdampfung und somit Destillation der flüssigen Krystalle möglich sein muss[1]). Es gelang in der Tat. Vorländer[2]) konstatierte Destillation flüssiger Krystalle bei gewöhnlichem Druck bei Dinitrodibenzalparaphenylendiamin und bei dem Äthylkarbonat und Benzoat des Phenolazozimtsäureäthylesters.

22. Polymorphie und Schraubenstruktur bei flüssigen Krystallen.

Eine Dimorphie flüssiger Körper ist nach der Identitätstheorie der Aggregatzustände ausgeschlossen[3]), denn diese betrachtet den flüssigen Zustand vom festen als dadurch verschieden, dass die Moleküle nicht parallel und zu einem Raumgitter aggregiert sind, sondern regellos orientiert durcheinander wimmeln. Es gibt aber natürlich nur eine Art solcher Regellosigkeit. Nach meiner Theorie der molekularen (physikalischen) Isomerie ist dagegen Polymorphie von flüssigen Stoffen ebensogut möglich wie bei festen und Stoffe mit flüssig-krystallinischen Modifikationen haben tatsächlich alle ausserdem eine isotrop-flüssige Phase, somit zwei flüssige Zustände, deren molekulare Verschiedenheit[4]) durch die bekannten chemischen Methoden allerdings nicht bewiesen werden kann.

Später fand ich bei Cholesterylkaprinat sogar drei flüssige Modifikationen, da ausser der isotropen Schmelze noch zwei flüssig-krystallinische Modifikationen existieren[5]), ein guter Beweis für die Unzulänglichkeit der gewöhnlichen Methoden zur Erkennung der chemischen Struktur, auf deren Zuverlässigkeit sich hauptsächlich die Identitätstheorie und der Widerspruch gegen die Einführung des Begriffs der flüssigen Krystalle gründete.

Bei der Umwandlung scheidet sich die eine Modifikation aus der andern aus, wie wenn sie darin gelöst wäre, und zwar mit Annäherung an die Umwandlungstemperatur in immer grösserer Menge. Letztere selbst erscheint als Sättigungstemperatur der Lösung ganz entsprechend meiner Theorie der Erstarrung und der polymorphen Umwandlung fester Krystalle[6]).

---

[1]) O. Lehmann, Flüssige Krystalle 1904. 248.

[2]) D. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **40**. 4527. 1907.

[3]) Vgl. auch W. Nernst, Theoret. Chem. 7. Aufl. 1913, S. 93.

[4]) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **71**. 355. 1910.

[5]) Derselbe, Zeitschr. phys. Chem. **56**. 750. 1906; **73**. 598. 1910; F. M. Jaeger, Proc. Amsterd. **9**. 359. 472. 1906; D. Vorländer, Physik. Zeitschr. **7**. 804. 1906; Zeitschr. phys. Chem. **57**, 357. 1907; Derselbe, Die scheinbar lebenden Krystalle, Esslingen 1907. 49. Fig. 86; Physik. Zeitschr. **17**. 243. Anm. 4. 1916.

[6]) Nach der Identitätstheorie kann von solcher Lösung natürlich keine Rede sein, da die Moleküle nicht verschieden wären. Nach der Theorie von A. Smits, Zeitschr. phys. Chem. **76**. 421. 1911; **82**. 657. 1913, müssten sämtliche krystallinischen Flüssigkeiten Mischungen von zwei Modifikationen sein, was durchaus unwahrscheinlich und jedenfalls nicht bewiesen ist. Nach meiner Theorie enthalten sie allerdings in der Nähe des Klärungspunktes isotrope Schmelze in Lösung, ebenso in der Nähe des Erstarrungspunktes feste Modifikationen.

Nach der alten Theorie der Isomorphie wäre solche Mischung unmöglich wegen der Verschiedenheit der Moleküle, sie entspricht aber ganz meiner Entdeckung der anomalen Mischkrystalle (S. 270), insofern eben nicht wie bei isomorphen Stoffen Mischung in allen Verhältnissen eintritt, sondern eine bestimmte Sättigungstemperatur auftritt. Hierdurch wurde die Annahme möglich.

Wie aus den oben besprochenen Erscheinungen der dichroitischen Färbung bei Bildung anomaler Mischkrystalle zu schliessen ist, muss ferner die gegenseitige Orientierung der beiden Molekülarten eine gesetzmässige sein, was auch zutrifft[1]).

Die molekularen Richtkräfte der einen Modifikation beeinflussen also auch die Moleküle der anderen, ähnlich wie auch ungleiche freischwebende astatische Magnetsysteme (S. 290) Kräftepaare und somit gegenseitige Orientierung hervorbringen.

Weiterhin hatten meine Untersuchungen über anomale Mischkrystalle zu dem Ergebnis geführt, dass die Aufnahme fremder Moleküle von stark abweichender Beschaffenheit in das Raumgitter eines Krystalls zu starker Störung desselben, insbesondere auch zu schraubenförmiger Verdrehung führen kann (S. 272). Nach Wallerant[2]) soll solche schraubenförmige Verdrehung insbesondere durch Beimischung optisch aktiver Stoffe hervorgerufen werden, wohl weil deren Moleküle selbst vermutlich spiralig gebaut sind. Ich fand sie aber auch in andern Fällen.

Schon aus dem Auftreten von Zirkularpolarisation bei den schleimig-flüssigen Cholesterylverbindungen[3]) hatte ich auf das Vorhandensein schraubenartig verdrehter Lamellen geschlossen, ehe ich dieselben als flüssige Krystalle erkannt hatte. Sodann betrachtete ich[4]) als Ursache derselben zunächst mechanische Deformation, da die Erscheinungen besonders auffällig auftraten, wenn ein Druck auf das Deckglas ausgeübt wurde. Bald erkannte ich dann aber, dass fremde Beimischungen solche Schraubenstrukturen hervorbringen können und dass die Art des beigemischten Körpers von wesentlichem Einfluss ist[5]).

Jedenfalls ist eine Beimischung imstande bei den festen Krystallen einer Substanz schraubenförmige Verdrehung der Moleküle hervorzurufen, so dass mit einiger Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, dass sie in gleicher Weise auch auf die flüssigen Krystalle derselben Substanz wirken wird.

F. Wallerant[6]) erhielt in Übereinstimmung hiermit bei Umwandlung

---

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. phys. Chem. **56**. 750. 1906; **73**. 598. 1910; D. Vorländer u. M. E. Huth, Zeitschr. phys. Chem. **83**. 424. 1913 beobachteten solche regelmässige gegenseitige Orientierung auch bei den beiden flüssig-krystallinischen Modifikationen des Anisalesters des Cholesterins.

[2]) F. Wallerant, Compt. rend. **143**. 555. 1169. 1906.

[3]) O. Lehmann, Molekularphysik **2**. 510. 1888.

[4]) Derselbe, Zeitschr. phys. Chem. **4**. 472. 1889.

[5]) Derselbe, Ann. d. Phys. **2**. 669. 684. 1900; **52**. 527. 1917.

[6]) F. Wallerant, Compt. rend. **143**. 603. 1906.

fester Sphärokrystalle von Cholesterylpropionat, deren Fasern durch Zusatz optisch-aktiver Stoffe (S. 272) schraubenförmig verdreht waren, bei deren Umwandlung ebensolche verdrehte flüssige Krystalle, bei welchen die zur Faserrichtung der festen Sphärokrystalle senkrechte optische Achse um erstere verdreht war[1]).

Nach meinen Untersuchungen (a. a. O.) hat hauptsächlich Beimischung von Kolophonium die Wirkung Schraubenstruktur und damit Zirkularpolarisation bei flüssigen Krystallen hervorzubringen.

D. Vorländer und Fr. Janecke[2]) fanden, dass in noch höherem Grade als Kolophonium dessen Hauptbestandteil die krystallisierte Abietinsäure, welche optisch aktiv ist, die Fähigkeit hat, optisch inaktive flüssige Krystalle in zirkular-polarisierende zu verwandeln. Speziell stellten sie dies fest bei durch Anschmiegung und Druck auf das Deckglas homogen gemachten flüssig-krystallinischen Schichten von Paraäthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureäthylester, Paraanisalamino-α-methylzimtsäure-normbutylester und bei dem razemischen Anisalamino-α-methylzimtsäureamylester. Die erzeugte Drehung der Polarisationsebene ist etwa 50mal so gross wie die der Abietinsäure. Es genügen sehr geringe Mengen der letzteren, was die Genannten veranlasste, die Erscheinung als „zirkulare Infektion" zu bezeichnen. „Durch die Gegenwart der wenigen zirkularen Abietinsäuremoleküle werden die nicht aktiven Moleküle der krystallinisch-flüssigen Substanz zu zirkularen Krystallteilchen gewunden aneinander und nebeneinander gereiht unter Bildung stark zirkularpolarisierender Krystalle."

Die Erscheinung, dass bei polymorpher Umwandlung die Moleküle der neuen Modifikation regelmässig orientiert gegen die der früheren auftreten (S. 269), lässt erwarten, dass unter Umständen auch lediglich Mischung zweier Modifikationen derselben Substanz, die nach meiner Theorie der molekularen Isomerie möglich ist (S. 262), Drehung der Polarisationsebene hervorbringen könne, falls das Licht in der Richtung der optischen Achse durch halbisotrope Schichten hindurchgeht (nicht quer dazu).

M. Ed. Huth[3]) fand bei der flüssig-krystallinischen Phase des Paracyanbenzalaminozimtsäure-act-amylesters eine Drehung für gelbes Licht von ungefähr 12000° für 1 mm Schichtdicke, die wohl auf diese Art zu erklären ist, denn eine Lösung der Substanz in Benzol zeigte kaum merkliche Drehung.

Eine Mischung der krystallinisch-flüssigen Phase aus Cyanbenzalanisidin zeigte die Erscheinungen noch deutlicher als die reine Substanz (auch der Farbenschiller war weit länger haltbar). Das Nichtauftreten der Drehung in Lösung, sowie die auffallende Grösse der Drehung, scheinen mir dafür zu sprechen, dass die Substanz keineswegs molekular aktiv ist, sondern dass es

[1]) Vgl. a. P. Gaubert, Compt. rend. **145**. 722. 1907.
[2]) D. Vorländer u. Fr. Janecke, Zeitschr. phys. Chem. **85**. 697. 1913.
[3]) M. Ed. Huth, Dissert. Halle a. S. 1909.

sich um Mischung zweier Modifikationen handelt, durch welche Schraubenstruktur hervorgebracht wird. (Siehe folg. Kap.)

Beim Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester fand Vorländer[1]) vier krystallinisch-flüssige Phasen, von welchen die zwei dünner flüssigen sehr starke aber verschieden grosse Zirkularpolarisation zeigten. Auch hier dürfte die Ursache der Drehung Mischung zweier Modifikationen sein[2]).

23. Heterotropie, Zirkularpolarisation, Schillerfarben.

Bringt man die Schmelzen von Cholesterylchlorid und Cholesterylcinnamylat in dünner Schicht zwischen Objektträger und Deckglas in Berührung und bewirkt durch Hin- und Herschieben des letzteren, dass die Mischzone möglichst breit wird, so beobachtet man in der Mitte derselben zwischen gekreuzten Nikols Dunkelheit infolge von Anschmiegung (S. 296) an das Glas. Beim Abkühlen bildet sich auf Seite des Cinnamylats am Rande der dunklen Zone eine graue Schicht, welche abwechselnd heller und dunkler graue Streifen erkennen lässt, wenn man den Analysator um 30—40° dreht (Fig. 166). Beim Einschalten eines Gipsblättchens zeigen sie abwechselnd verschiedene Farben. Beim Wiedererwärmen zieht sich die graue Schicht zurück, dafür bildet sich eine ähnliche auf Seite des Chlorids, die aber bald schmilzt. Die grauen Zonen können auch eingebuchtete, gelappte oder in schmale Bänder zerteilte Ränder haben, wodurch man den Eindruck erhält, dass sie durch Übereinanderschichtung verschieden zusammengesetzter Lamellen entstehen, die nicht scharf voneinander geschieden sind, sondern nur periodischen Wechsel der Substanz aufweisen derart, dass bald die eine, bald die andere vorherrscht. Die Folge davon ist offenbar Störung der durch die Anschmiegung erzeugten Gleichrichtung der Moleküle, der Homöotropie, insofern periodische Störungen derselben entstehen, die man als „Schwebungen der Homöotropie“ bezeichnen kann[3]). Man kann diese Störungen insofern als Wirkungen der

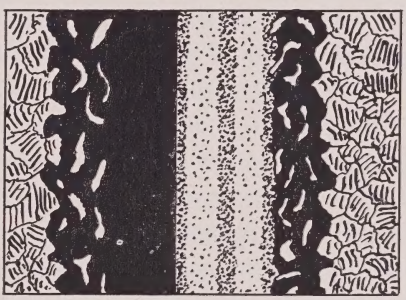


Fig. 166.

[1]) D. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**. 2036. 2045. 1908.

[2]) Nach Vorländers Ansicht tritt die Drehung deshalb nur in flüssigen Krystallen auf, weil hier „die aktiven Moleküle sich zusammenlagern und aneinanderreihen, die Molekülbündel sich winden und ordnen zu einem einzigen Gefüge von bestimmter Gestalt“. Er nimmt somit nur eine Art von Molekülen an, nicht wie ich Mischung zweier Modifikationen. Bei identischen Molekülen sucht aber die molekulare Richtkraft Parallelstellung (spontane Homöotropie (S. 278)) der Moleküle hervorzurufen. Siehe ferner D. Vorländer, Zeitschr. phys. Chem. **61**. 166. 1908; D. Vorländer u. Fr. Janecke, ebenda **85**. 691. 1913.

[3]) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **7**. 578. 1906; **11**. 583. 1910; Zeitschr. f. phys. Chem. **73**. 598. 1910; Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911. 235.

molekularen Richtkraft deuten, als diese den Zusammenschluss gleichartiger Moleküle erleichtert und die Aufnahme fremder erschwert. Diese Wirkung nannte ich „Heterotropie“ oder „Selbstreinigungsvermögen“. Sie bewirkt auch die getrennte Krystallisation solcher Stoffe aus derselben Lösung, welche nicht imstande sind Mischkrystalle zu bilden, sowie auch die Erscheinungen, die man als Wirkungen der „Krystallisationskraft“ bezeichnet[1]).

Ich vermute, dass in ähnlicher Art die von F. Reinitzer[2]) entdeckte eigentümliche Erscheinung der „Schillerfarben“ zu erklären ist, die sich nach meinen Untersuchungen nur bei solchen Substanzen zeigt, welche zwei flüssig-krystallinische Modifikationen haben, die sich miteinander mischen können, wie es bei den Cholesterylverbindungen der Fall ist[3]).

Jedenfalls sind diese Farben nicht der Substanz an sich eigentümlich, welche fast in allen Zuständen farblos erscheint, sie treten vielmehr nur in bestimmter Richtung in der Nähe der Temperatur der Umwandlung der bei höherer Temperatur stabilen flüssig-krystallinischen Modifikation in die bei niedriger Temperatur stabile auf, also bei Temperaturen, bei welchen meiner Theorie der molekularen Isomerie zufolge eine Lösung der letzteren Modifikation in der ersteren vorliegt, deren Konzentration um so grösser wird, je mehr sich die Temperatur dem Umwandlungspunkt nähert.

Wahrscheinlich entsteht infolge dieser Mischung zweier verschiedenartiger Moleküle eine heterotrope Lamellenstruktur von grosser Feinheit. Beim Durchgang des Lichtes durch die erste Schicht entstehen infolge schraubenförmiger Übereinanderschichtung der Moleküle in derselben (wie in einer Quarzplatte) zwei zirkularpolarisierte Strahlen entgegengesetzter Drehrichtung, jeder von der halben Intensität der ursprünglichen Strahlung. Beim Auftreffen auf die zweite von der ersten verschiedene, etwa im Gegensatz zu ersterer an der zweiten Modifikation reichere Schicht wird wohl von dieser der eine wegen Übereinstimmung des Brechungsquotienten nahezu unverändert durchgelassen, der andere dagegen wegen beträchtlicher Verschiedenheit teilweise reflektiert. Dieser Vorgang wiederholt sich bei allen folgenden Lamellen bis zu einer Tiefe, bei welcher infolge der zahlreichen Reflexionen die Energie des zweiten Strahls erschöpft ist. Demgemäss hat man schliesslich einen durchgehenden zirkularpolarisierten Strahl einer Rotationsrichtung L und einen aus zahlreichen Komponenten bestehenden reflektierten Strahl entgegengesetzter Dreh-

[1]) O. Lehmann, Flüssige Krystalle 1904, 137; W. Bornhardt, Arch. f. Lagerstättenforschung, Berlin, K. Geol. Landesanstalt 1910, Heft 2, S. 213; s. ferner oben S. 292.

[2]) F. Reinitzer, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **97**. (1). 175. 1888.

[3]) Reinitzer und ich selbst deuteten anfänglich die Farben als Interferenzfarben dünner Krystallblättchen (vgl. a. E. Reusch, Pogg. Ann. Jubelbd. S. 116. 118. 120). Nach A. Mallock, Proc. Roy. Soc. (A) **85**. 598. 1911; Beibl. **36**, 1092 sind die Schillerfarben bei Vögeln und Insekten wahrscheinlich Interferenzerscheinungen, da sie beim Eintauchen in Flüssigkeiten von gleichem Brechungsindex verschwinden. Siehe ferner über Stäbchendoppelbrechung H. Ambronn, Kolloid-Zeitschr. **20**. 185. 1917.

richtung R. Da man sich das zirkularpolarisierte Licht aus zwei zueinander rechtwinkligen linearpolarisierten Strahlen zusammengesetzt denken kann, ist klar, dass, falls der Gangunterschied zweier (also wegen der gleichen Lamellendicke aller) Lamellen eine Wellenlänge beträgt, ganz wie bei der Reflexion an Zenkerschen Blättchen[1]) Verstärkung eintreten wird, fast bis zur Hälfte der Intensität des ursprünglichen Strahls. Dies gilt aber nur für eine Farbe, welche von der Dicke und Beschaffenheit der Lamellen, d. h. von dem Mischungsverhältnis der Modifikationen I und II abhängen wird; die übrigen Farben werden durch Interferenz vernichtet. Bei schiefem Durchgang des Lichtes oder beim Schiefstellen der Molekülachsen infolge von Druck auf das Deckglas wird sich, wie man auch wirklich beobachtet, die reflektierte Farbe ändern müssen.

Ganz wie bei den Farben dünner Blättchen findet sich die Energie der Strahlen, deren Reflexion durch Interferenz verhindert wird, im durchgehenden Licht, da bei diesem in Anbetracht des an der einen Grenze eintretenden Phasensprungs um eine halbe Wellenlänge, gerade dann Verstärkung eintritt, wenn sich die reflektierten Strahlen schwächen. Verwendet man somit weisses Licht, so hat man 1. ein durchgehendes Strahlenbündel L einer Drehrichtung, 2. ein reflektiertes monochromatisches Strahlenbündel R_1 entgegengesetzter Drehrichtung, 3. ein durchgehendes zu R_1 komplementäres Strahlenbündel derselben Drehrichtung R_2.

Mit dieser Deutung stimmt das tatsächliche Verhalten im wesentlichen überein. Die Farben zeigen sich dann in voller Stärke, wenn „Anschmiegung" an die Glasflächen eingetreten ist, welche man durch Druck auf das Deckglas oder langsames Hin- und Herschieben desselben befördern kann. Diese Anschmiegung befördert jedenfalls die Ausbildung der Schichten, welche ebenfalls der Glasfläche parallel verlaufen müssen, gemäss der dargelegten Deutung. Zwischen gekreuzten Nikols, also im durchgehenden Licht, sieht man bei dünnen Schichten die gleichen Farben wie im reflektierten Licht und durch Drehung des Präparats tritt keine Änderung ein. Auch durch Drehung des Analysators ist keine Auslöschung möglich. Ich nannte aus diesem Grunde die Farben „Zirkularpolarisationsfarben"[2]).

Die Erklärung ist folgende[3]): Der Strahl L kann zusammengesetzt gedacht werden aus einem Strahl L_1 von gleicher Farbe wie R_1 und einem Strahl L_2 von der Farbe des Strahls R_2. Die Strahlen L_2 und R_2 kombinieren sich bei sehr dünner Schicht zu geradlinig polarisiertem Licht, welches

[1]) Zenker, Arch. f. mikrosk. Anatomie **3**. 249. 1867; O. Wiener, Wied. Ann. **40**. 203. 1890; **55**. 225. 1895; **69**. 488. 1899.

[2]) O. Lehmann, Molekularphysik **2**. 589. 1888. Das Wort „Zirkularpolarisationsfarben" kommt bereits in einem von mir im April 1888 an Hrn. Reinitzer geschriebenen Briefe vor (s. Fr. Reinitzer, Ann. d. Phys. **27**. 219 Zeile 3 von unten 1908).

[3]) Derselbe, Physik. Zeitschr. **11**. 585. 1910.

vom Analysator nahezu ganz ausgelöscht wird, weil die Drehung der Polarisationsebene nur gering ist. Der übrigbleibende zirkularpolarisierte Strahl L_1 von gleicher Farbe wie der reflektierte R_1 kann dagegen nicht ausgelöscht werden. Für dickere Schichten gilt dies nicht.

Die Abhängigkeit der zwischen gekreuzten Nikols auftretenden Farben von der Dicke übersieht man am besten bei Verwendung einer Linse als Deckglas.

Man erhält in diesem Falle (z. B. bei Cholesterylcinnamylat) schöne Farbenringe, die sich beim Drehen des Analysators ändern; der engste hat die Farbe des Reflexlichtes (der Schillerfarbe).

F. Giesel[1]) hat gezeigt, dass das reflektierte Licht, d. h. der Strahl R_1, zirkularpolarisiert ist, (auch wenn das einfallende Licht natürliches ist), indem er die Schillerfarben durch ein Nikolsches Prisma mit vorgeschaltetem Viertelundulationsglimmerblatt betrachtete. Er war, wie zu erwarten, imstande die Schillerfarben durch Drehen dieses Analysators vollständig auszulöschen. Untersucht man in gleicher Weise das durchgehende Licht, so wird bei bestimmter Stellung des Analysators aus gleichem Grunde der Strahl R_2 ausgelöscht, es bleibt nur L, d. h. weisses Licht, die Farben sind verschwunden. Dreht man den Analysator um 90°, so wird L ausgelöscht, es bleibt R_2, d. h. die zum reflektierten Licht R_2 komplementäre Farbe erscheint nun in grösster Sättigung, da das sonst beigemischte störende weisse Licht beseitigt ist.

F. Wallerant[2]) macht darauf aufmerksam, dass sich die Schillerfarben, wie es eben für eine an das Glas angeschmiegte Schicht zutrifft, nur zeigen, wenn die Oberfläche senkrecht zur optischen Achse ist, dass also ein halbisotroper Krystall das Schillern nur an den Endflächen zeigen würde, nicht an den zur optischen Achse parallelen Seitenflächen.

Von den sog. Oberflächenfarben, wie sie z. B. Fuchsinspiegel, Indigo usw. zeigen, unterscheiden sich die Schillerfarben schon dadurch, dass es sich nicht um regelmässige, sondern um diffuse Reflexion des Lichtes handelt. Man kann deshalb mit einem farbenschillernden Präparat kein gespiegeltes Bild einer Lichtquelle erhalten und bei punktförmiger Lichtquelle wird der Schiller sehr schwach. Wahrscheinlich darf man also die Lamellen nicht zusammenhängend denken, muss vielmehr zahllose „Verwerfungen“ ähnlich wie bei geologischen Schichten annehmen, sowie Abweichungen von vollkommener Anschmiegung. Das durchfallende Licht ändert sich natürlich der Erklärung gemäss mit der Neigung.

M. Ed. Huth[3]) fand bei noch warmem flüssig-krystallinischem Paracyanbenzalaminozimtsäure-act-amylester bei senkrecht durchfallendem Lichte die Farbe grün. Beim Neigen des Präparats gegen den Strahl ging sie über

[1]) F. Giesel, Physik. Zeitschr. **11**. 192. 1910.
[2]) F. Wallerant, Compt. rend. **143**. 605. 1906.
[3]) M. Ed. Huth, Dissert. Halle 1909.

in violett, rot, orange und schliesslich gelb. Die abgekühlte Schicht erschien im senkrecht durchfallenden Licht rosa, im schief durchgehenden gelb gefärbt.

Betrachtet man das schief durch ein farbenschillerndes Präparat durchgehende Licht durch ein Nikolsches Prisma und dreht dieses, so wird die Farbe bei jeder Drehung zweimal heller und dunkler, da die Glasplatten zugleich als Polarisatoren wirken. Auch mit einer dichroskopischen Lupe wird man einen Farbenunterschied bemerken, wenn auch das Präparat an sich farblos ist, so dass man von einem scheinbaren Dichroismus sprechen könnte.

An der oben angegebenen Substanz zeigt sich nach Huth (a. a. O.) auch wahrer Dichroismus. Auffällig tritt dieser nach Vorländer und Huth[1]) im konvergenten Licht dadurch hervor, dass zwischen gekreuzten Nikols nicht die gleiche Färbung in allen vier durch das schwarze Kreuz getrennten Quadranten auftritt, sondern z. B. das eine Paar gegenüberliegender Quadranten gelb bis rot, das andere rot bis blauviolett gefärbt ist. Ähnlichen Wechsel der Quadrantenfärbung hatte ich früher bei dichroitischen tropfbarflüssigen Krystallen in parallelem Licht beobachtet[2]) und durch schraubenförmige Verdrehung der Struktur gedeutet, welche zugleich Drehung der Polarisationsebene hervorruft. Nach W. Voigt[3]) ist die Erscheinung bedingt durch gleichzeitiges Auftreten von Dichroismus und Drehung der Polarisationsebene, doch soll dabei nicht die von mir beobachtete Drehung infolge von Schraubenstruktur (S. 347), sondern molekulare Drehung der Polarisationsebene in Betracht kommen, wie sie Vorländer[4]) annimmt, obschon in Lösungen und Schmelzen nichts davon zu bemerken ist[5]).

Von den beiden entgegengesetzt zirkularpolarisierten Strahlen deren Gangdifferenz die Drehung der Polarisationsebene bedingt, soll der eine (obschon die Substanz an sich farblos ist) sehr stark absorbiert werden, so dass bei Reflexion des Lichtes entsprechend starke selektive Reflexion erfolgen muss. Nach Vorländer sind somit die Schillerfarben dasselbe wie gewöhnliche Oberflächenfarben, er benennt sie deshalb auch mit diesem Worte; weshalb keine regelmässige Reflexion eintritt (S. 352), erklärt er aber nicht[6]).

[1]) D. Vorländer und M. E. Huth, Zeitschr. phys. Chem. **75**. 641. 1911; **83**. 723. 1913.

[2]) O. Lehmann, Wied. Ann. **40**. 401. 1890; Ann. d. Phys. **2**. 649, 1900; **51**. 381. 1916.

[3]) W. Voigt, Verh. d. d. phys. Ges. **14**. 649. 1912; Gött. Nachr. 1916. 11. März; Physik. Zeitschr. **17**. 158. 1916.

[4]) D. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**. 2036. 2045. 1908.

[5]) W. Voigt sagt a. a. O.: „Damit entfällt die Nötigung, so wie Lehmann getan hat, komplizierte Hypothesen ad hoc über die Konstitution der Tropfen und Schichten jener Phasen einzuführen, und der Zustand der anisotropen Phasen rückt dadurch in die Nähe desjenigen der regelmässig krystallisierten Materie."

[6]) Vgl. ferner: G. Gaubert, Compt. rend. **145**. 722. 1907; **153**. 573. 1158. 1911; **154**. 995. 1912; **156**. 149. 1913: F. M. Jäger, Akad. Amst. 1906 und 1907; Rec. trav. chim. d. P. B. **36**. 311. 1907; F. Stumpf, Dissert. Göttingen 1911; Phys. Zeitschr. **11**. 780. 1909; H. Franke, Dissert. Halle a. S. 1912; E. Däumer, Dissert. Halle a. S. 1912; M. Born, Phys. Zeitschr. **16**. 437. 1915.

Da nach meinen Beobachtungen ganz ähnlicher Wechsel der Quadrantenfärbung auch dann auftritt, wenn zweifellos lediglich Verdrehung der Struktur, nicht molekulare Drehung der Substanz an sich vorliegt[1]), müsste man nach dieser Auffassung annehmen, durch Verdrehung der Struktur würden auch die Moleküle selbst verdreht und dadurch optisch aktiv. Dies steht in Widerspruch mit der von mir festgestellten Tatsache, dass die wesentlichen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit, Dichte usw.) bei flüssigen Krystallen unabhängig von der Struktur sind, was nur verständlich erscheint, wenn die Moleküle selbst eine Strukturänderung nicht erfahren.

24. Gleichgewichtsänderung durch Zusätze, farbige Höfe.

Während bei manchen Cholesterylverbindungen, z. B. Cholesterylpropionat und noch besser Cholesterylcinnamylat die Schillerfarben mit sinkender Temperatur das ganze Spektrum durchlaufen, erscheint z. B. bei Cholesterylbenzoat nur violett, denn es erstarrt, ehe andere Farben auftreten könnten. Man kann solche nichtsdestoweniger erhalten durch Beimischung von andern Cholesterylverbindungen, z. B. von Cholesterylacetat und -propionat, wodurch zugleich die Erstarrungstemperatur sinkt, so dass sich die flüssigen Mischkrystalle bis zu gewöhnlicher Zimmertemperatur abkühlen lassen und die Schillerfarben dauernd zeigen. Ebenso beeinflusst Zumischung von Paraazoxyphenetol oder -anisol das Auftreten der Farben. Man erkennt dabei deutlich den Zusammenhang mit den beiden flüssig-krystallinischen Modifikationen, wenn man das Cholesterylbenzoat durch Cholesterylcaprinat ersetzt. Ist die Umwandlungstemperatur erreicht, so erfolgt die Umwandlung ganz wie bei enantiotroper Umwandlung fester Krystalle derart, dass die Grenze der beiden Modifikationen durch das ganze Gesichtsfeld wandert, je nachdem erwärmt oder gekühlt wird von der wärmeren zur kälteren Seite oder umgekehrt. Ist nun aber Paraazoxyphenetol beigemischt und hat man die Schicht durch Andrücken des Deckglases mit der Präpariernadel zur Anschmiegung gebracht, so dass sie zwischen gekreuzten Nikols dunkel erscheint, so ist die Grenze zwischen den beiden Modifikationen nicht scharf, sondern erscheint als farbige Zone, welche alle Spektralfarben enthält, am wärmeren Rande beginnend mit Violett, am kälteren endigend mit Rot. In Fig. 167 sind diese verschiedenfarbigen Zonen durch verschieden gerichtete Schraffierung angedeutet. Links ist die kältere Seite des Präparats, wo sich die 2. flüssig-krystallinische Modifikation auszuscheiden beginnt. Das Spektrum wandert langsam nach rechts. An Stelle der plötzlichen gleichmässigen Umwandlung aller Moleküle tritt hier eine stetige Änderung des Mischungsverhältnisses. Da bald nachdem der rote Streifen eine Stelle

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **51**. 384. 1916.

überschritten hat, dort Ausscheidung der Krystalle stattfindet, ist zu schliessen, dass Rot sich da vorfindet, wo die Konzentration der Modifikation II nahezu den Sättigungspunkt erreicht hat. Da wo sich feste Krystalle von Paraazoxyphenetol ausscheiden, sieht man diese mit farbigen Höfen umgeben, welche ebenfalls der Reihe nach alle Spektralfarben zeigen, aussen mit violett beginnend, innen mit Rot endigend, falls an den festen Krystallen des Phene-

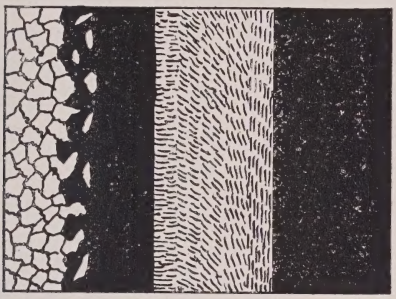


Fig. 167.

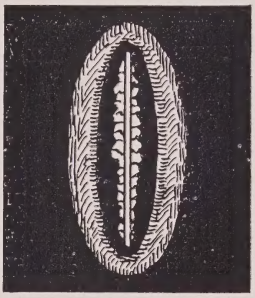


Fig. 168.

tols sich bereits flüssige Krystalle der Modifikation II auszuscheiden beginnen[1]) (Fig. 168). Da in dem Hofe eines festen Krystalls, wie aus meinen Untersuchungen über das Wachstum der Krystalle[2]) hervorgeht, die Übersättigung von aussen nach innen stetig abnimmt, so folgt aus der Erscheinung, dass, wie zu erwarten, das Gleichgewicht zwischen den beiden Molekülarten nicht nur durch die Temperatur (und den Druck) beeinflusst wird, sondern auch durch den Gehalt an beigemischtem Paraazoxyphenetol.

Sehr schöne Schillerfarben erhält man aus gleichem Grunde bei eine Mischung von 4 Teilen Cholesterylcaprinat und 6 Teilen Paraazoxyphenetol[3]).

Den Einfluss fremder Substanzen auf das Mengenverhältnis der Moleküle kann man auch bei Bildung der flüssigen Krystalle aus Lösungen erkennen. Cholesterylbenzoat z. B. krystallisiert aus Xylol und anderen Lösungsmitteln nur in der der höheren Temperatur entsprechenden Modifikation, welche nur in sehr kleinen kaum erkennbaren Kryställchen auftritt. Verwendet man aber Olivenöl als Lösungsmittel, wobei sich offenbar teilweise Cholesteryloleat bildet, dessen flüssig-krystallinische Modifikation sich den Krystallen beimischt, so erhält man die wesentlich besser, in grösseren Krystallen auftretende zweite Modifikation, welche bei niedrigeren Temperaturen stabil ist.

---

[1]) Siehe O. Lehmann, Die scheinbar lebenden Krystalle, Esslingen 1907. S. 50. Fig. 88.
[2]) Derselbe, Zeitschr. f. Krystallogr. **1**. 433. 1877.
[3]) Vgl. auch P. Gaubert, Compt. rend. **153**. 1158. 1911.

25. Erzwungen homogene tropfbar-flüssige Krystalle.

Zum erstenmal sind tropfbar-flüssige Krystalle von mir bei L. Gattermanns Paraazoxyphenetol beobachtet worden[1]). Freischwebend sind diese „Krystalltropfen" genau kugelförmig, die molekulare Richtkraft reicht nur aus, eine Struktur zu erzeugen, die optische Anisotropie bedingt, nicht aber eine Gestaltungskraft hervorzubringen. Auch bei tropfbaren krystallinischen Flüssigkeiten gelingt es, durch die Richtkräfte angrenzender anisotroper homogener fester Körper homogene Struktur zu erzwingen, so dass keine Lichtzerstreuung (Trübung) durch molekulare Störungen eintritt[2]), und eine solche Schicht beim Drehen zwischen gekreuzten Nikols hinsichtlich der Auslöschungen oder einfach im polarisierten Licht hinsichtlich des Farbenwechsels infolge des Dichroismus sich ganz ebenso verhält wie ein fester Krystall.

Bei der Entstehung durch polymorphe (enantiotrope) Umwandlung[3]) aus den gewöhnlichen festen Krystallen beim Erwärmen über 134° bilden sich nämlich die Moleküle der flüssig-krystallinischen Modifikation, ganz wie dies in der Regel auch bei spontaner Bildung fester Modifikationen der Fall ist, in regelmässiger Orientierung gegen die Moleküle, aus welchen sie entstehen, z. B. so, dass die Hauptachsen der neuen Krystalle oder die Auslöschungsrichtungen zwischen gekreuzten Nikols dieselbe Richtung haben, wie die der früheren, oder dass die Stellung intensivster Färbung im polarisierten Licht bei beiden übereinstimmt. (Siehe Kap. 15 S. 319.)

Zu meiner Überraschung fand ich, zuerst bei Entstehung der flüssig-krystallinischen Modifikation des Paraazoxyphenetols aus der zwischen Objektträger und Deckglas erstarrten Schmelze, dass die flüssig-krystallinischen Moleküle, wie ich sie kurz nennen will, in der gesetzmässigen Orientierung, in der sie entstanden sind, vom Glase festgehalten — fixiert — werden und durch ihre Richtkraft auch die übrigen, dem Glase nicht direkt anliegenden Moleküle zwingen, ebenfalls diese Stellung anzunehmen, selbst wenn sich die leichtflüssige Masse in beliebiger (z. B. wirbelnder) Bewegung befindet. Augenscheinlich ist die Adsorptionskraft die Ursache dieser Fixierung anisotroper Häutchen an der Glasoberfläche, es handelt sich aber um eine eigenartige Wirkung der Adsorptionskraft, an welche man früher gar nicht dachte. Sie erstreckt sich übrigens nicht nur auf Fixierung der flüssig-krystallinischen Moleküle in der Lage, in welcher sie entstanden sind, sondern auch auf Verhinderung der Umwandlung in die isotrop-flüssige Modifikation, selbst wenn die Temperatur erheblich über den normalen Schmelz-(Klärungs-)Punkt gesteigert wird, sowie Verhinderung der

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **40**. 408. 421. 1890.

[2]) Derselbe, Wied. Ann. **41**. 525. 1890; Ann. d. Phys. **2**. 663. 657. 1900: **12**. 325. 1903; Flüssige Krystalle 1904. S. 51 § 13 und S. 58; Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911. 222; Phys. Zeitschr. **11**. 580. 1910; Ann. d. Phys. **51**. 353. 1916.

[3]) Derselbe, Zeitschr. f. phys. Chem. **71**. 358. 1910.

Erstarrung trotz Berührung mit festen Krystallen bei erheblicher Abkühlung unter die Erstarrungstemperatur[1]). Man kann also ein solches Präparat soweit erhitzen, dass es zwischen gekreuzten Nikols völlig dunkel erscheint, d. h. bis die flüssig-krystallinische Modifikation vollkommen verschwunden ist, und erhält diese beim Abkühlen dennoch in genau gleicher Orientierung wie ursprünglich zurück, wie daraus zu erkennen, dass genau dieselben hellen und dunklen Felder entstehen, die vor dem Erwärmen vorhanden waren. Man kann sogar die Schmelze aus dem Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas vollständig entfernen und später durch eine andere ersetzen, es kommen nichtsdestoweniger dieselben Felder wieder zum Vorschein, die anisotropen Häutchen sind somit in unsichtbarer Form vom Glase festgehalten worden und wirken nun auf die neue Schmelze[2]).

Auch in mechanischer Hinsicht haben die Häutchen eine bemerkenswerte Festigkeit, obschon der Stoff an sich sehr leichtflüssig ist. Verwendet man nämlich als Deckglas eine Linse, die mit der gewölbten Seite aufliegt, also in der Mitte den Objektträger berührt, so werden beim Hin- und Herschieben die Häutchen durch die Linse verändert, aber nicht entfernt. Die Auslöschungen werden da, wo die Berührung der Gläser stattfand, parallel und senkrecht zur Verschiebungsrichtung (so dass gleiches auch für die dazwischen gelegene flüssig-krystallinische Masse gilt) wie beim Verstreichen plastischer fester oder zähflüssiger Krystalle (s. erzwungene Homöotropie S. 336). Bei Drehung der Linse zeigt sich zwischen gekreuzten Nikols ein schwarzes Kreuz wie bei Sphärokrystallen, wenigstens soweit die Schicht so dünn ist, dass das Gelbe I O. nicht überschritten wird.

War bei Verwendung eines linsenförmigen Deckglases die feste Krystallschicht homogen, so ist es auch die flüssige; sie zeigt deshalb, wenn sie sich nicht in Auslöschungsstellung befindet, wegen der von der Mitte gegen den Rand hin zunehmenden Dicke ein System von Newtonschen Ringen (Fig. 169), aus deren Grösse sich die Doppelbrechung[3]) für die betreffende Orientierung ermitteln lässt, besonders bei Kompensation mittelst eines Gipsblättchens. Bestand aber die feste Masse aus verschieden orientierten Feldern, so gilt gleiches auch für die flüssige, das Ringsystem zeigt also Verwerfungen (Fig. 170), da für jedes Feld die Doppelbrechung, also die Ringweite, eine andere ist. Die auf solche Art bestimmte Grösse der Doppelbrechung ist in Übereinstimmung mit den später auf andere Art gemessenen Werten[4]).

[1]) Letzteres nur bei Präparaten mit geringen Verunreinigungen. O. Lehmann, Ann. d. Phys. **52**. 447. 1917.

[2]) Nach F. Wallerant, Compt. rend. **148**. 1291. 1902 erweisen sich solche homogene Schichten von Paraazoxyanisol im konvergenten Licht zweiachsig; nach Ch. Mauguin, Compt. rend. **151**. 886. 1910, dagegen positiv einachsig.

[3]) Siehe darüber auch O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**. 649. 1900; Ann. d. Phys. **18**. 808. 1905; **51**. 355. 1916.

[4]) Siehe das Referat von W. Voigt, Physik. Zeitschr. **17**. 76. 128. 152. 305. 1916.

Versuche, durch Betrachtung einer in eine enge Kapillare eingeschlossenen homogenen Säule krystallinischer Flüssigkeit von allen Seiten (bei Rotation der Kapillare) im polarisierten Licht das Krystallsystem zu bestimmen, haben nur ergeben, dass dasselbe ein zweiachsiges sein muss, da sich nie eine Stelle auffinden liess, die beim Drehen des Objektisches zwischen gekreuzten Nikols unverändert dunkel blieb, wie es bei einachsigem System der Fall sein müsste. Nach Beobachtungen von Ch. Mauguin[1]) im konvergenten Licht tritt hier allerdings zuweilen das Kreuz einachsiger Krystalle auf, doch liegt die Möglichkeit vor, zumal da im konvergenten Licht nur bei dicken Schichten beobachtet werden kann, dass an der betr. Stelle nicht einfache, sondern gekreuzte übereinander liegende Schichten vorhanden waren, die Schrauben-

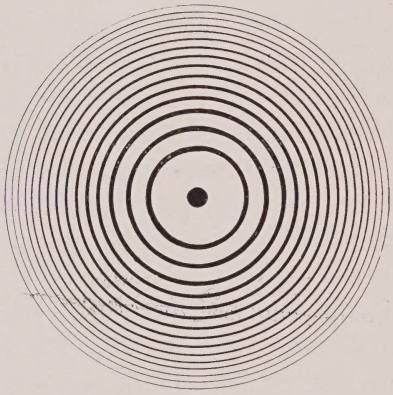


Fig. 169.

Fig. 170.

struktur (S. 365) und ähnliche Kreuze erzeugen können, oder ein halbisotrop gewordenes Gebiet, das sich wie einachsig verhält. Säulen krystallinischer Flüssigkeit in sehr engen Kapillaren zeigen in natürlichem Licht eine Brennlinie parallel der Rohrachse und erscheinen im polarisierten Licht gelb und dunkel schattiert, wenn die kurze Nikoldiagonale quer zur Rohrachse sich befindet, gleichgültig ob das Nikolsche Prisma sich unter oder über dem Präparat befindet. Bei Drehung des Prismas um 90° erscheinen sie gleichmässig weiss ohne Brennlinie und Schattierung. Bei genügend reiner Substanz kann das Azimut, bei welchem gelbe bzw. weisse Färbung auftritt (und ebenso Auslöschung zwischen gekreuzten Nikols) auch ein anderes sein als angegeben.

[1]) Ch. Mauguin, Compt. rend **151**. 1141. 1910.

26. Verdrehung homogener flüssig-krystallinischer Schichten.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten homogener flüssig-krystallinischer Schichten beim Verschieben oder Verdrehen des Deckglases gegen den Objektträger. Da die anisotropen Häutchen an den Glasflächen haften und die übrigen Moleküle sich nach ihnen richten, sind Störungen zu erwarten.

Zur Herstellung der verdrehten Schichten benutzte ich den in Fig. 171 dargestellten Verdrehungsapparat.

In den zentrierbaren Drehtisch a des Krystallisationsmikroskops, welcher mittelst des Griffes b bewegt werden kann und mit Teilung versehen ist, ist ein zweiter mit Teilung versehener Drehtisch c eingesetzt, welcher im zylindrischen Teil Zuglöcher für die Verbrennungsgase des gabelförmigen Heizbrenners e besitzt und mittelst des Griffes d gedreht werden kann. Auf der

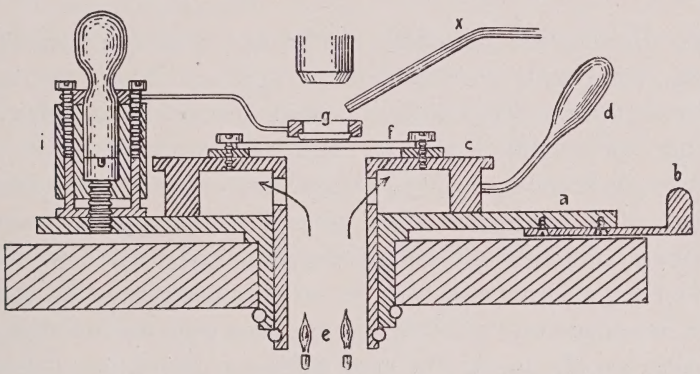


Fig. 171.

Fläche des Tischchens c ist der aus Tempaxglas von 1 mm Dicke bestehende Objektträger f durch vier kleine Schräubchen befestigt, und zwar auf Unterlagscheiben, welche einen Zwischenraum zum Durchzug der erhitzten Luft aussparen. Über ihm befindet sich ein 10 mm grosses, auch 1 mm dickes Deckglas g aus gleicher Glassorte, welches so in einen Messingring gefasst ist, dass es unten etwas über diesen vorragt. Der Messingring wird von einem 1 mm starken Stahldraht gehalten, welcher in eine auf dem Messingklotz i mittelst zweier Schräubchen befestigten Platte eingeschraubt ist. Damit zwischen Deckglas und Objektträger gerade der zur Aufnahme der flüssig-krystallinischen Schicht nötige Zwischenraum übrigbleibt, und um dessen Dicke ändern zu können, besitzt der Klotz i eine durch Führungen parallel zu sich verstellbare Fussplatte, welche durch vier Schrauben, von welchen in der Figur zwei sichtbar sind, höher und tiefer gestellt werden kann. Da zuweilen die dicke Fassung des Deckglases zu stark abkühlend wirkt, so dass sich unter ihr feste Krystalle bilden, welche die Verdrehung des Objektträgers gegen das Deckglas (mittelst des Griffes d) hindern, kann ausser der Heiz-

flamme e auch eine Art kleiner Lötkolben (Fig. 172) benutzt werden, d. h. eine kleine, an zwei steifen Drähten mit Griff befestigte Kupferplatte, welche passend erhitzt und im gegebenen Falle für einen Moment auf die Fassung des Deckglases aufgelegt wird.

Wesentlich ist exakte Drehung und genaue Zentrierung der beiden Drehtische, deren vertikale Verschiebung durch unten angebrachte Sprengringe gehindert wird.

Zur Beobachtung bringt man einige Kryställchen von Paraazoxyphenetol mitten auf den Objektträger, schmilzt sie, deckt das Deckglas darauf und

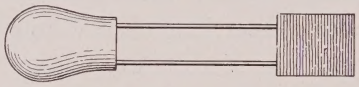


Fig. 172.

reguliert die Heizflamme so, dass die Schicht gerade flüssig-krystallinisch bleibt. Nun dreht man die Heizflamme zur Seite und lässt das Blasröhrchen x wirken bis zur Erstarrung. Sodann bringt man die Heizflamme von neuem unter und reguliert sie so, dass Rückumwandlung in die flüssig-krystallinische Modifikation erfolgt. Bequem, aber nicht durchaus nötig ist es, wenn sich der Drehtisch mittelst eines Schlittenapparats so verschieben lässt, bis eine geeignete Stelle der flüssig-krystallinischen Schicht in das Gesichtsfeld kommt, z. B. eine solche, bei welcher das ganze Gesichtsfeld gleichmässig gelb erscheint und das Präparat (nach geeigneter Drehung des Objekttisches a) sich gerade in der Stellung stärkster Absorption befindet. Dreht man nun z. B. den oberen Objekttisch mittelst des Griffes d, während man den unteren an dem Griff b festhält, so erfolgt eine Verdrehung des Objektträgers, während das Deckglas in seiner Lage verharrt.

Natürlich kann man den Apparat auch gebrauchen um den Einfluss von Parallelverschiebungen zu untersuchen. Wird nur eine solche vorgenommen, z. B. der Objektträger ohne gleichzeitige Drehung verschoben, und ist die ganze Schicht homogen, so dass keine Verschiedenheiten zwischen unterem und oberem Häutchen auftreten können, so ändert sich die Struktur nicht, die optischen Eigenschaften bleiben vollkommen erhalten. Findet aber eine Verdrehung statt, so ist das austretende Licht im allgemeinen nicht mehr linearpolarisiert wie das eintretende, sondern elliptisch- oder zirkularpolarisiert[1]), so dass es vom Analysator weder in der zum Polarisator gekreuzten Stellung noch bei beliebiger Verdrehung ausgelöscht, sondern

[1]) Ähnlich wie bei Systemen verdrehter Glimmerblättchen: E. Reusch, Pogg. Ann. **38**. 628. 1869; Sohncke, Pogg. Ann. Ergbd. **8**. 16. 1876; E. Mallard, Ann. der Mines **10**. 60. 1876; **19**. 256. 1881; E. Mascart, Traité d'optique **2**. 323. 1891; H. Poincaré, Th. math. d. l. lumière **2**. 275. 1892; G. Friedel et F. Grandjean, Bull. soc. min. **33**. Mai 1910; M. Ch. Mauguin, ibid. **34**. 1. 1911; O. Lehmann, Ann. d. Phys. **51**. 353. 1916.

nur mehr oder weniger verdunkelt werden kann. Für zwei zueinander senkrechte Richtungen (Azimute) der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes ist aber auch das austretende linearpolarisiert, doch ist seine Polarisationsebene gegen die des eintretenden verdreht, und zwar um denselben Winkel und in derselben Richtung, in der die beiden Häutchen gegeneinander verdreht wurden, gleichgültig, welches die Dicke der Schicht ist, sowie auch völlig unabhängig von der Farbe des Lichtes[1]). Auch nach der Verdrehung wird also die flüssig-krystallinische Schicht bei einer ganzen Drehung des Objekttisches viermal hell und dunkel (und zwar vollkommen schwarz), wenn der gegen den Polarisator gekreuzte Analysator um denselben Winkel und in gleichem Sinne gedreht wird, in welchem das obere Häutchen der flüssig-krystallinischen Schicht gegen das untere verdreht wurde. Nach Verdrehung um 360° wiederholen sich die Erscheinungen[2]).

Die Verdrehung macht sich schon geltend bei Verwendung eines einzigen Nikols, insofern der Dichroismus sich nicht wie bei gewöhnlichen festen Krystallen unabhängig davon erweist, ob das Nikolsche Prisma vor oder hinter dem Präparat eingeschaltet wird; eine Erscheinung, die wohl mit dichroitischen festen Krystallblättchen nachgeahmt werden könnte, die aber vor Auffindung der flüssigen Krystalle nie beobachtet worden war.

Ist z. B. die anfängliche Farbe des Präparats intensives Gelb, so ergeben sich folgende Änderungen:

Ist das Nikolsche Prisma unten (als Polarisator) eingeschaltet und dreht man das Deckglas, d. h. das obere Häutchen der flüssig-krystallinischen Schicht (gleichgültig, ob nach links oder rechts), während der Objektträger (d. h. das untere Häutchen) festgehalten wird, so tritt keine Änderung der Farbe ein. Sie ändert sich aber, wenn umgekehrt das Deckglas festgehalten und der Objektträger gedreht wird, und geht in Weiss über, wenn die Drehung 90° beträgt.

Ist umgekehrt das Nikolsche Prisma oben (als Analysator) eingeschaltet und dreht man das Deckglas, während der Objektträger seine Lage behält, so ändert sich die Farbe bis zu Weiss. Sie bleibt dagegen unverändert, wenn das Deckglas festgehalten und der Objektträger gedreht wird.

Ist also der Polarisator eingeschaltet und verdreht man den Objektträger (d. h. den oberen Objekttisch c) um einen beliebigen Winkel gegen das Deckglas (d. h. gegen den unteren Objekttisch a), so muss man, um die gelbe Farbe wieder herzustellen, das ganze System (d. h. den unteren Objekttisch) um denselben Winkel in entgegengesetzter Richtung drehen. Dadurch erhält der

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Physik, **51**. 378. 1916.

[2]) Siehe auch Ch. Mauguin, Compt. rend. **151**. 1141. 1910. Bei den Schillerfarben S. 348 ist im Gegenteil eine sehr starke Rotationsdispersion vorhanden. Auch aus diesem Grunde muss hier Mischung von 2 Modifikationen angenommen werden.

Objektträger seine frühere Stellung wieder, so dass der Effekt derselbe ist, als ob er diese behalten hätte und nur das Deckglas gedreht worden wäre. Macht man aber denselben Versuch bei Einschaltung des Analysators (ohne Polarisator), so behält das Präparat seine Farbe, vorausgesetzt, dass bei der Verdrehung des Objektträgers gegen das Deckglas nicht auch das ganze System (d. h. der untere Objekttisch, mit welchem das Deckglas in fester Verbindung ist) gedreht wurde.

Ist das unverdrehte Präparat in der Auslöschungsstellung, wenn nur der Polarisator vorhanden ist, gelb, so erscheint es nach dieser Regel, wenn das untere Häutchen gegen das obere um 90° verdreht wird, weiss. Wäre vor der Verdrehung nur der Analysator in um 90° gegen den Polarisator verdrehter Stellung vorhanden, so wäre die Farbe des Präparats weiss. Nach der oben erwähnten Regel ändert sich daran durch die Verdrehung nichts. Werden also nach der Verdrehung gleichzeitig der Polarisator und der dazu um 90° verdrehte Analysator eingeschaltet, so erscheint das Präparat rein weiss.

Bei Drehung der verdrehten flüssig-krystallinischen Schicht zwischen gekreuzten Nikols treten an die Stelle von Auslöschungen Verdunkelungen, d. h. das Präparat wird bei einer ganzen Drehung viermal hell und dunkel, die Verdunkelung ist aber nur sehr gering für die Zwischenstellungen zwischen denjenigen Stellen, bei welchen das Licht linearpolarisiert ist, also vollkommen ausgelöscht wird. Die Verdunkelungsstellen fallen natürlich nicht zusammen mit den Auslöschungsrichtungen des unverdrehten Präparats. Die Verdrehung gegen die Anfangslage beträgt die Hälfte der Verdrehung des Präparats und hat die entgegengesetzte Richtung. Beträgt z. B. die Verdrehung der obersten Schicht gegen die unterste 180° nach rechts, so beträgt die Drehung der Verdunkelungsrichtungen 90° nach links. Bei einem um 90° nach rechts verdrehten Präparat wäre nötig, dasselbe gegen die anfängliche Auslöschungsstellung um 45° nach links zu drehen. Die oben betrachtete Stellung, in welcher es rein weiss erscheint, ist also eine Zwischenstellung zwischen zwei Verdunkelungsstellungen. In gleicher Weise findet man, dass das Präparat in der nächsten Zwischenstellung rein gelb, in der folgenden wieder rein weiss usw. erscheinen muss.

Der experimentelle Befund steht hiermit in bester Übereinstimmung. Rein weisse und gelbe Farbe sieht man bei zunehmender Verdrehung zuerst auftreten, wenn diese 90° beträgt. Sodann erscheinen sie wieder bei der Verdrehung $90 + 180 = 270°$, doch miteinander vertauscht. Ich bezeichnete diese Erscheinung als Drehung der Richtung stärkster Absorption[1]).

Würde man sehr schmale Sektoren aus solchen homogen flüssig-krystallinischen Schichten, deren eine Auslöschung radial ist, radial um einen Punkt

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **18**. 808. 1905.

gruppieren und diesen künstlichen Sphärokrystall zwischen gekreuzten Nikols betrachten, so würde er, solange keine Verdrehung vorgenommen wird, ein schwarzes Kreuz zeigen wie gewöhnliche feste Sphärokrystalle (Fig. 173 a), dessen vier Arme in gleicher Weise gelblichweiss gefärbte Quadranten begrenzen. Würde nun aber jeder einzelne Sektor verdrehte Struktur erhalten,

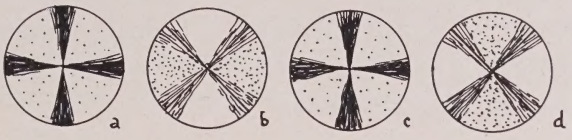


Fig. 173.

so dass die unterste Schicht gegen die oberste um 90° nach rechts verdreht wäre, so müsste nun das eine Quadrantenpaar weiss, das andere gelb erscheinen, und nach Weiterführung der Verdrehung bis 270° müssen sie ihre Farben vertauschen. Deutet man gelbe Farbe durch Punktierung an, so müsste also das Aussehen des verdrehten flüssigen Sphärokrystalls bei Verdrehung um bezw. 0°, 90°, 180° u. 270° das durch die Figuren 173 a, b, c, d angedeutete sein. Von 360° an beginnt die Bilderreihe von vorn.

Aus diesem optischen Verhalten folgt, dass die Verdrehung der Struktur genau ebenso stattfindet, wie wenn eine Säule aufeinandergeschichteter gleichdicker dichroitischer Glimmerblättchen schraubenförmig so verdreht wird, dass jedes Glimmerblatt um den gleichen Winkel gegen das nächste verdreht ist.

Findet irgendwelche Strömung in der flüssig-krystallinischen Masse statt, z. B. Wirbelbewegung, so hat diese, wenn sie nicht sehr heftig ist, nicht den geringsten Einfluss auf die schraubenförmige Struktur. Man muss somit schliessen, dass letztere Folge der richtenden Wirkung ist, welche die Moleküle gegenseitig aufeinander ausüben, und dass diese Richtkräfte sehr stark sind und momentan wirken, aber keinen Arbeitsverbrauch bedingen, der sich sonst in Störung der Strömungen und Entstehung von Wärme kundgeben müsste. Ermittelung des Grenzwertes, bei welchem Strukturstörung auftritt, würde ein Mass für die Grösse der molekularen Richtkraft ergeben. Bis jetzt ist eine solche nicht festgestellt. An der Grenze flüssig-krystallinischer Massen gegen isotrope Flüssigkeiten oder Luft beobachtet man natürlich Strukturstörungen durch Strömungen, da dort eine orientierend wirkende feste Grenzfläche fehlt.

Wesentlich zur Erzeugung der schraubenförmig-verdrehten Struktur ist, dass das obere Häutchen der flüssig-krystallinischen Schicht gegen das untere verdreht wird. Solche Verdrehung kann auch bei Parallelverschiebung des Deckglases zustande kommen, da wo zwei Schichten von verschiedener Orientierung aneinandergrenzen, indem z. B. das obere Häutchen der ersten Schicht über das untere der zweiten zu liegen kommt und umgekehrt. Ganz ohne Verschiebung oder Verdrehung von Deckglas oder Objektträger tritt der Fall

häufig bei dickeren Schichten ein, dadurch, dass die feste krystallinische Schicht, welche zur Bildung der Häutchen Anlass gab, aus zwei oder mehr übereinander befindlichen Schichten verschiedener Orientierung bestand, so dass natürlich gleiches für die von den Glasflächen fixierten Häutchen gilt. Aus diesem Grunde sind dickere Schichten für die Beobachtung nicht geeignet. (Vgl. S. 334, Fig. 180.)

In allen Fällen, auch bei verdrehten Schichten, wird aber die Struktur durch mässige Strömung der Flüssigkeit nicht gestört, die Wirkung der molekularen Richtkraft ist stets momentan.

27. Verdrehung infolge von Orientierung durch feste Flächen.

Wenn man eine kleine Menge Paraazoxyphenetol zwischen Objektträger und Deckglas schmilzt und dann mittelst des Blaseröhrchens des Mikroskops so abkühlt, dass die Krystalle von einer Seite her durch das Gesichtsfeld wachsen (nicht wie ohne Abkühlung durch den Luftstrom von allen Seiten gegen die Mitte zu), so dann den Luftstrom abstellt und mittelst des untergesetzten kleinen Flämmchens erwärmt, so bildet sich in der zuerst entstandenen annähernd homogenen festen krystallinischen Schicht ein von krystallinischer Flüssigkeit erfüllter Hohlraum mit schrägen Wänden (der stärkeren Erwärmung von unten wegen), der von oben gesehen als kreisförmiger Fleck mit doppelter Umgrenzung erscheint (Fig. 174).

Wie oben (S. 355) besprochen, ist anzunehmen, dass die Adsorptionskraft des Glases die Moleküle der krystallinischen Flüssigkeit genau in der Stellung festhält, in welcher sie sich aus den festen Krystallen gebildet haben. Das ist der schon auf S. 319 beschriebene Vorgang, den ich „Fixierung“ nenne.

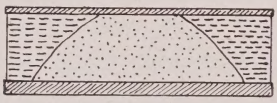


Fig. 174.

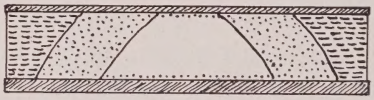


Fig. 175.

Die Glasflächen bedecken sich also mit flüssig-krystallinischen Häutchen, deren Moleküle genau so orientiert sind wie die Moleküle, die den seitlichen Wandungen aus fester krystallinischer Substanz anliegen. Nach diesen richten sich alle übrigen Moleküle der den Hohlraum erfüllenden tropfbar-flüssig-krystallinischen Substanz. Diese nimmt also homogene Struktur an und verhält sich optisch gerade ebenso wie ein fester homogener Krystall: Selbst bei erheblicher Überschreitung des Schmelzpunkts, d. h. der Temperatur der Umwandlung in die isotrope Schmelze entstehen wieder dieselben Felder wie früher, d. h. dieselbe Struktur; die diese erzeugenden Häutchen können also nicht geschmolzen sein. Für den Fall, dass die Temperatur in der Mitte des Präparats die Schmelztemperatur übersteigt, wäre hiernach Fig. 174

durch die Fig. 175 zu ersetzen. Der zentrale, zwischen gekreuzten Nikols dunkel erscheinende Fleck[1]) erscheint hiernach von einer ringförmigen Zone krystallinischer Flüssigkeit umgeben mit einer oberen und einer unteren Begrenzung, und hierauf folgen die obere und untere Begrenzung der festen Masse. Verschwindet beim Abkühlen der obere Umriss der flüssig-krystallinischen Masse, so ist die Struktur die in Fig. 176 angedeutete, wie man auch daraus erkennt, dass im Zentrum Newtonsche Ringe auftreten, aus deren Dimensionen man die Dicke der flüssig-krystallinischen Schicht an den einzelnen Stellen leicht berechnen kann[2]).

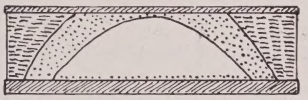


Fig. 176.

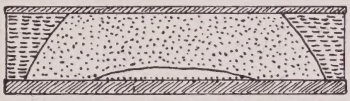


Fig. 177.

Ist die Abkühlung noch weiter vorgeschritten, so dass die Zusammensetzung dieser Schicht der Fig. 177 entspricht, so hat man in der Mitte eine homogene flüssig-krystallinische Masse, deren Struktur lediglich durch das dem Deckglase anhaftende Häutchen bedingt ist. Sie unterscheidet sich von derjenigen, die unter Einwirkung beider Häutchen entsteht, dadurch, dass sie durch Strömungen an der freien Oberfläche leicht gestört werden kann, was sich durch plötzliches Aufblitzen oder Dunkelwerden zwischen gekreuzten Nikols kundgibt, und dass die Grenzen nebeneinander gelegener verschieden orientierter Felder (verschieden orientierten festen Krystallen entsprechend), wie es Fig. 178 schematisch darstellt, speziell an der Unterseite nicht gleich scharf sind wie beim Vorhandensein beider Häutchen.

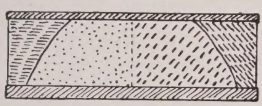


Fig. 178.

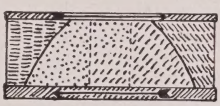


Fig. 179.

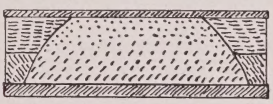


Fig. 180.

Verschiebt man im letzteren Fall das Deckglas parallel zu sich selbst, so wird nicht etwa die Grenzfläche der beiden verschieden orientierten Gebiete schief, sondern es bildet sich ein drittes Gebiet mit verdrehter Struktur, wie Fig. 179 andeutet, welches wegen elliptischer oder zirkularer Polarisation zwischen gekreuzten Nikols nicht mehr dunkel wird, oder falls lineare Polari-

[1]) Die dem Glase anliegenden Häutchen sind so dünn, dass sie keine Erhellung des Gesichtsfeldes zwischen gekreuzten Nikols hervorbringen.

[2]) Da an der Grenze zwischen isotrop- und krystallinisch-flüssiger Masse gerade die Umwandlungstemperatur herrscht, bekommt man in dieser Weise auch einen Einblick in die Temperaturverteilung und kann durch Wahl verschiedener Grenzbedingungen in einfacher Weise mittelst des Mikroskops Probleme der Wärmeleitungstheorie lösen.

sation auftritt, nur bei passender Drehung des Analysators dunkel erscheint. (Die Umgrenzung mit festen Krystallen sollte hier weggelassen werden, weil natürlich, damit die Verschiebung möglich werde, die Temperatur so weit gesteigert werden muss, dass die festen Krystalle sich in flüssige umwandeln.)

Derartige verdrehte Strukturen ergeben sich auch dann, wenn bei Herstellung der festen krystallinischen Schicht, von welcher bei unseren Betrachtungen ausgegangen wurde, was häufig vorkommt, übereinander verschieden orientierte feste Krystalle entstanden, so dass das am Deckglas haftende Häutchen andere Orientierung besitzt als das am Objektträger haftende, wie in Fig. 180 dargestellt ist. Obschon keine Verschiebung des Deckglases gegen den Objektträger und hierdurch Überdeckung verschieden orientierter Häutchen eingetreten ist, verhält sich natürlich die flüssig-krystallinische Schicht nicht wie ein homogener Krystall, d. h. sie wird bei Drehung zwischen gekreuzten Nikols nicht oder nur unvollkommen dunkel und zeigt unter Umständen geradezu Drehung der Polarisationsebene. Bei dickeren Schichten ist der Fall, dass sich feste Krystalle verschiedener Orientierung überdecken, sehr häufig; ich benutze deshalb gewöhnlich dünne Schichten.

Ähnlich wie die Krystalle der festen Modifikation oder die mit den eben besprochenen adsorbierten anisotropen Häutchen bedeckten Glasflächen orientierend einwirken auf das flüssig-krystallinische Paraazoxyphenetol vermögen dies bis zu gewissem Grade auch feste Krystalle anderer Stoffe, wie ich es z. B. beim Einbringen von geschmolzenem Paraazoxyphenetol in einen frisch hergestellten nicht ganz durchgehenden Spalt einer Glimmerplatte beobachtete[1]). Ch. Mauguin hat die orientierende Wirkung von Gipskrystallen näher untersucht[2]), indem er die Wirkung des Gipsblättchens allein auf das polarisierte Licht durch Hinzufügung eines zweiten gleich dicken, gegen das erste gekreuzte Gipsblättchen kompensierte, so dass das Verhalten des Systems zwischen gekreuzten Nikols dasselbe war, wie wenn die in dem Spalt des ersten Gipsblättchens eingeschlossene flüssig-krystallinische Schicht allein vorhanden gewesen wäre.

Diese zeigte schraubenförmige Verdrehung um 60°, so dass also nicht gleiche, sondern um 60° gegeneinander verdrehte Richtungen der oberen und unteren Gipsfläche einander gleichwertig sind. Dabei war überraschenderweise die Verdrehung an einzelnen Stellen rechts, an anderen links. Um unverdrehte Struktur zu erhalten, musste der Spalt ganz durchgeführt und die obere Hälfte des Gipsblättchens gegen die untere entsprechend um 60° in entgegengesetzter Richtung verdreht werden. Denkt man sich also in eine homogene unverdrehte Schicht von flüssig-krystallinischem Paraazoxyphenetol Flitter oder Moleküle von Gipskrystallen eingelagert, so müssten diese

[1]) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Krystalle, 1911. S. 203 Anm. und 223 Anm.

[2]) Ch. Mauguin, Compt. rend. 156. 1246. 1913.

ebenfalls schraubenförmige Struktur erzeugen, ganz ähnlich der mechanisch hergestellten, vorausgesetzt, dass sie der Schicht parallel und gleichsinnig orientiert wären, oder auch bei schraubenförmiger Anordnung.

Die oben besprochene Verdrehung der Struktur der bei höherer Temperatur stabilen flüssig-krystallinischen Modifikation von Cholesterylcaprinat und anderer Cholesterylverbindungen durch regelmässig orientierte Einlagerung von Molekülen der bei niedrigerer Temperatur stabilen flüssig-krystallinischen Modifikation, welche nach meiner Ansicht Ursache der Schillerfarben ist (S. 349), muss als ein verwandter Vorgang aufgefasst werden, ebenso die Verdrillung mancher fester Krystalle durch fremde Beimischung (S. 272).

28. Erzeugung von Halbisotropie durch Adsorption.

Lässt man flüssig-krystallinisches Paraazoxyanisol in sehr engen frisch ausgezogenen Kapillaren entstehen, so beobachtet man zwischen gekreuzten Nikols ähnliche Interferenzstreifen wie bei Anschmiegung von Ammoniumoleathydrat an die Wände von Kapillaren[1]) (S. 301), also die Bildung halbisotroper Schichten.

Ch. Mauguin[2]) erhielt bei dem tropfbar-krystallinisch-flüssigen Paraazoxyanisol auch Anschmiegung durch die Wirkung von Objektträger und Deckglas, vorausgesetzt, dass die beiden Glasplatten sorgfältig gereinigt waren. Im konvergenten Licht zeigten solche halbisotrope Schichten zwischen gekreuzten Nikols das schwarze Kreuz und farbige Ringsystem zur Achse senkrecht geschliffener einachsiger Krystalle. Dabei machte er aber bei starker Beleuchtung die Beobachtung, dass die Auslöschung zwischen gekreuzten Nikols keine ganz vollkommene ist, dass vielmehr ausserordentlich rasch wechselnde Aggregatpolarisation eintritt. Nach meiner Ansicht ist dies so zu erklären, dass die Substanz in Wirklichkeit nicht optisch ein-, sondern zweiachsig ist und nur wegen der regellosen Lage der Nebenachsen der Moleküle einachsig scheint, weil bekanntlich durch Kreuzung zweiachsiger Platten, wie schon Sénarmont und Nörremberg[3]) gezeigt haben, das einachsige System auch bei Anwendung von konvergentem Licht vorgetäuscht werden kann. Durch die sich in rascher Folge ändernden molekularen Stösse wird hierin beständiger Wechsel hervorgebracht.

Bei Paraazoxyphenetol ist nicht wie bei Paraazoxyanisol Herstellung anisotroper Struktur durch Anschmiegung an das Glas (S. 301) zu beobachten, wahrscheinlich weil die Abweichung von der einachsigen Struktur zu gross ist. Immerhin konnte ich in sehr engen Kapillaren von 0,01 bis 0,03 mm lichter Weite einen gewissen Einfluss des Glases feststellen.

---

[1]) O. Lehmann, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22.
[2]) Ch. Mauguin, Compt. rend. **154**, 1359, 1912.
[3]) Siehe E. Reusch, Pogg. Ann. **38**, 628, 1869.

Zu diesen Beobachtungen baute ich mir einen Kapillarrotator von der in Fig. 181 und 182 dargestellten Art. Das Kapillarrohr befand sich in einer drehbaren Messingkapillare mit Griff d, welcher zugleich die Ablesung der Drehung um die Achse ermöglichte, so dass das mit der Substanz gefüllte Ende a gerade zwischen (Tempaxglas-) Objektträger und Deckglas zu liegen kam und das andere Ende b noch etwas über die Messingkapillare vorragte, um es dort mit Siegellack festkitten zu können. Das Einfüllen der Substanz

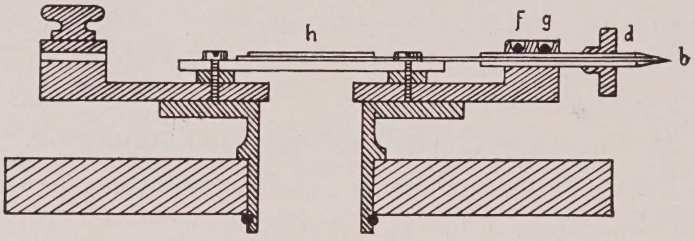


Fig. 181.

geschah durch Einführen des Endes a in einen auf einem anderen Objektträger befindlichen Tropfen Schmelze, derart, dass sich diese auch aussen an dem Kapillarrohr entlangzog und dieses erwärmte. Um das Deckglas in richtiger Lage zu erhalten, wurden, wie aus Fig. 182 zu ersehen, noch zwei Bruchstücke derselben Kapillare u, w zu beiden Seiten untergelegt und der Zwischenraum zur Verminderung der störenden Lichtbrechung in den Wänden der Kapillare mit Öl gefüllt. Die Messingkapillare liess sich in ihrem Lager (Fig. 181) nicht nur drehen, sondern auch vor- und zurückschieben, und wurde durch die Federn g und f mit sanfter Reibung angedrückt, so dass sie jede ihr gegebene Lage beibehielt. Unter dem Objektträger war Raum zum Durchzug der Flammengase ausgespart und nach Einstellung der geeigneten Stelle wurde der ganze Apparat mittelst der vier Klemmschrauben x y (Fig. 182) oder an der Platte angebrachte Federklemmen auf dem drehbaren Objekttisch befestigt. Zur Vermeidung von Störungen durch Unreinigkeiten wurden die Kapillaren erst unmittelbar vor dem Gebrauch durch Ausziehen einer weiteren gereinigten Glasröhre hergestellt.

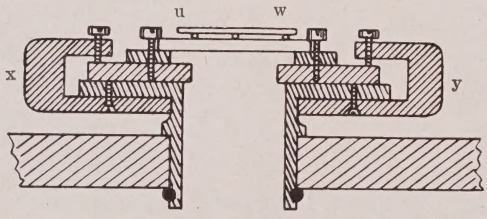


Fig. 182.

Einfache Ergebnisse konnten nur bei den allerfeinsten Kapillaren erhalten werden. Es kommt vor, dass hier, wie zu erwarten, allein die Orientierung der festen Krystalle, welche zuvor die Kapillare erfüllt haben, massgebend ist, also die Lage der Auslöschungsrichtungen beim Drehen der Kapil-

lare sich ändert wie bei einem homogenen festen Krystall. Häufig aber beobachtete ich, dass auch die Glaswand an sich auf die Stellung der Moleküle der flüssigen Krystalle von Einfluss ist. Meist zeigte sich nämlich im gewöhnlichen Lichte die in Fig. 183 dargestellte Aufeinanderfolge sich überkreuzender (nicht schneidender, die eine ist oben, die andere unten) Grenzlinien, die augenscheinlich die Ränder von Zwillingsflächen, d. h. der Grenzen der aufeinander folgenden Abteilungen waren, denn bei passender Stellung erschienen dieselben im polarisierten Licht abwechselnd weiss (und blass schattiert) bzw. gelb (und stark schattiert), wie Fig. 184 andeutet. Beim Umdrehen der Kapillare um ihre Achse um 180° vertauschten die Abteilungen ihre Farbe, wie dies sein muss, wenn jede Abteilung einen homogenen flüssigen Krystall darstellt und die Richtungen stärkster Absorption abwechselnd um 45° gegen die Längsachse nach rechts und links geneigt liegen. Ebenfalls mit dieser Auffassung übereinstimmend verschwand der Farbenunterschied der Abteilungen bei Drehung der Kapillare um 90° oder 270°. Bei Drehung des Objekttisches um 90° fand ebenso im ersten Falle eine Vertauschung der Farben der Abteilungen statt, im anderen Falle (bei den Stellungen 90° und 270°) blieb die Farbe gleichmässig in allen Abteilungen und änderte sich nur von gelblichweiss bis weiss. Entsprechend waren die Erscheinungen zwischen gekreuzten Nikols. Im letzteren Falle erschien die ganze Flüssigkeitssäule, wenn sie der einen Nikoldiagonale parallel war, schwarz, mit Ausnahme der Kreuzungsstellen der Grenzlinien. Diese traten hell hervor, wegen der dort vorhandenen Verdrehung der Struktur (Fig. 185), wurden aber dunkel bei Drehung des Objekttisches um 45°, wobei dann die Säule hell aufleuchtete (Fig. 186). Wurde statt dessen die Kapillare um 90° bzw. 270° um ihre Achse gedreht und einer der Nikoldiagonalen parallel gerichtet, so wurden ebenfalls die Abteilungen hell, die Kreuzungsstellen dunkel, umgekehrt bei Drehung des Objekttisches um 45°. Bei parallelen Nikols kam zu der schon bei Anwendung des Polarisators auftretenden durch Dichroismus bedingten Farbe noch die blaue bis violette Interferenzfarbe wie bei festen Krystallen.

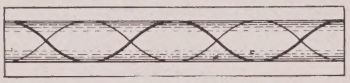


Fig. 183.

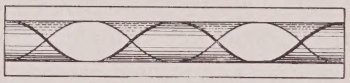


Fig. 184.

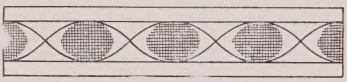


Fig. 185.

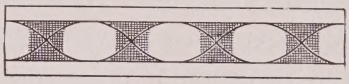


Fig. 186.

Die Adsorptionskraft des Glases vermag also hier keine Anschmiegung hervorzubringen, doch verhindert sie die Entstehung einer Struktur, die der Struktur der zuvor vorhandenen festen Krystalle entspricht. (Vgl. Kap. 43.)

29. Einwirkung des Magnetismus auf homogene Schichten.

Eine frei drehbare aus einem festen Krystall geschliffene Kugel stellt sich im magnetischen Felde so ein, dass die Richtung grösster magnetischer Permeabilität mit der Richtung der Kraftlinien zusammenfällt. Ähnlich verhalten sich, wie ich fand, die kugelförmigen Krystalltropfen des Paraazoxyphenetols, doch dreht sich nicht die Masse des Tropfens, sondern nur dessen Struktur (dessen Faden) (vgl. Kap. 42). Ich fand aber weiter, dass die Struktur der Tropfen nicht unverändert bleibt, sondern jedes einzelne Molekül in denselben sich ebenfalls den Kraftlinien entsprechend richtet, so dass die optische Achse letzteren parallel wird, um so vollkommener, je weiter es von dem Faden des Tropfens entfernt ist und je grösser die Intensität des Feldes. Letzteres war natürlich auch bei ausgedehnten durch Zusammenfliessen zahlreicher Tropfen gebildeter Schichten zu beobachten [1]).

Ch. Mauguin[2]) fand, dass bei solchen Schichten, die durch die am Glase haftenden Häutchen homogen gemacht waren, falls die Kraftlinien in der Ebene der Schicht verliefen, die Drehung der Moleküle sich auffallend dadurch bemerklich machte, dass sich die Interferenzfarben zwischen gekreuzten Nikols in solche niedrigerer Ordnung umwandelten. Bei Beseitigung des Magnetfeldes wurden die Farben sofort wieder die früheren. Dabei war gleichgültig, ob die Dicke der Schicht 0,01 oder 1 mm war, selbst in letzterem Fall konnte man durch Wirkung des Magnetismus Farben niedriger Ordnung erhalten. Schwarz liess sich aber nicht erzielen, weil offenbar die am Glase haftenden Moleküle mit solcher Kraft in ihrer Stellung gehalten werden, dass dagegen die richtende Wirkung des Magnetismus bei der zur Verfügung stehenden Feldstärke nicht aufkommen konnte. Wohl aber war es möglich, bei Verwendung von Paraazoxyanisol, da auf diese Substanz das Glas, namentlich wenn dessen Oberfläche sehr rein ist, nicht in dem Sinne einwirkt, dass sie die Moleküle der „Häutchen“ in ihrer Stellung festhält, sondern derart, dass sie „Anschmiegung“ (S. 302) zu erzeugen sucht.

Selbst bei 1 bis 2 mm dicken Schichten von flüssig krystallinischem Paraazoxyanisol kann durch ein Magnetfeld von 2500 CCS (Gauss) vollkommene Parallelrichtung aller Moleküle (Halbisotropie) erzielt werden. Verlaufen die Kraftlinien in der Sehrichtung, wie es bei Verwendung durchbohrter Polschuhe möglich ist, so verhalten sich derartige Schichten ganz wie homogene senkrecht zur Achse geschnittene Krystallplatten. Die ursprüngliche durch die infolge der verschiedenen Orientierung der am Glase haftenden Häutchen

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **2**. 675. 676. 1900; Flüssige Krystalle 1904. S. 74. Taf. 35, Fig. 2. 4. 6. 7. 8; Taf. **36**, **37** u. **38**; Sitzb. d. Heidelb. Ak. 1912. Nr. 13. 26; Phys. Zeitschr. **13**. 550. 1912.

[2]) Ch. Mauguin, Compt. rend. **152**. 1680. 1911.

bedingte zusammengesetzte Struktur verursachte Trübung verschwindet sofort bei Erregung des magnetischen Feldes und stellt sich nach Beseitigung desselben sofort wieder ein. Ebenso verschwinden im konvergenten Licht das schwarze Kreuz und die Farbenringe, treten aber sofort wieder auf, wenn das magnetische Feld aufs neue erregt wird.

Verlaufen die Kraftlinien senkrecht zur Sehrichtung, so tritt Auslöschung ein, wenn die Schwingungsrichtungen der Nikols parallel und senkrecht zu den Kraftlinien sind, dazwischen erfolgt Aufhellung. Im konvergenten Licht beobachtet man zwei Systeme konjugierter Hyperbeln, deren Achsen nach den Auslöschungsrichtungen orientiert sind, ganz wie bei parallel zur Achse geschliffenen optisch einachsigen Krystallplatten. Bei Verstärkung des Magnetfeldes wächst die Doppelbrechung noch etwas bis 5000 CCS, bleibt dann aber bis zu dem (mit dem betr. Apparat) erreichbaren Maximum von 7000 CGS konstant.

Verwendet man eine sehr dünne Schicht von etwa 0,01 mm, bei welcher Anschmiegung an das Glas eintritt, die also zwischen gekreuzten Nikols schon ohne Magnetfeld das schwarze Kreuz mit dem Ringsystem zeigt, so wandert dieses bei Erregung des Magnetfeldes nach der einen oder andern Seite wie bei einer etwas schief zur Achse geschnittenen Krystallplatte, um so mehr, je grösser die Feldstärke ist. Bei Beseitigung des Feldes nimmt es sofort wieder seine frühere Lage an. Die Richtkräfte der Adsorption und des Magnetismus setzen sich also nach dem Parallelogrammgesetz zu einer Resultierenden zusammen.

30. Spurlinien, Spurflächen und Spurgebiete.

Lässt man Paraazoxyphenetol (beispielsweise) zwischen Objektträger und Deckglas[1]) erstarren und erwärmt wieder bis zur Umwandlung der festen Krystalle in die flüssig-krystallinische Modifikation, so tritt letztere, wie auf S. 317 besprochen, in Pseudomorphosen nach den festen Krystallen auf, da ihre Struktur bestimmt ist durch die Orientierung der durch die Adsorptionskraft des Glases „fixierten" Häutchen, die wieder der Orientierung der festen Krystalle entspricht. Zwischen gekreuzten Nikols erscheint deshalb die flüssig-krystallinische Schicht aus verschieden hellen Feldern zusammengesetzt, die, wenn die Schichtdicke nicht zu gross ist (in welchem Falle durch Übereinanderlagerung verschieden orientierter fester Krystalle Komplikationen ent-

[1]) Zweckmässig ist eine plankonvexe Linse als Deckglas oder ein kleines Uhrgläschen, einesteils weil in diesem Fall die Dicke des Präparats von der Mitte gegen den Rand hin wächst, so dass man bei verschiedenen Dicken beobachten kann, andernteils weil durch ruckweise Drehung des Objekttisches, wobei die Linse wegen ihrer Trägheit zurückbleibt, leicht unterschieden werden kann, welche Gebilde an der oberen und welche an der unteren Glasfläche haften und welche frei in der Flüssigkeit beweglich sind.

stehen würden (S. 364, Fig. 180)), in scharfen Grenzlinien aneinanderstossen ebenso wie die festen Krystalle.

Stellt man das Präparat durch Drehen des Objekttisches so ein, dass an einer Stelle die aneinandergrenzenden Felder gleich (farbig-)grau erscheinen, so tritt die Grenzlinie als feine tiefschwarze Linie sehr auffällig hervor (Fig. 187). Hier befinden sich also die Moleküle in Auslöschungsstellung, d. h. in Zwischenstellung zwischen der Orientierung des einen und andern Feldes (Fig. 188 und 189), wie von vornherein zu erwarten, da durch

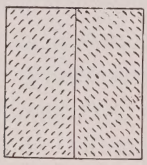


Fig. 187.

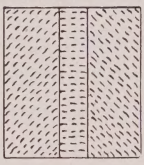


Fig. 188.

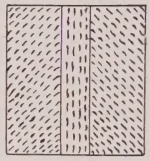


Fig. 189.

Übereinanderlagerung der verschiedenen Richtkräfte hier eine solche von mittlerer Richtung entstehen muss. Bei Drehung des Präparats um 45° wird dementsprechend diese Grenzlinie, welche ich „Spurlinie“[1]) nenne, hell, ebenso bei Drehung des Analysators bis zur Parallelstellung mit dem Polarisator.

Bewirkt man durch ruckweise Drehung des Objekttisches, dass sich die beiden Felder im einen oder anderen Sinn etwas gegeneinander verschieben, so erscheint die Überdeckungsstelle a, b, c, d in Fig. 190 zwischen

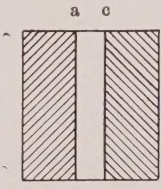


Fig. 190.

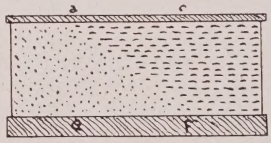


Fig. 191.

gekreuzten Nikols nicht schwarz wie die Spurlinie, sondern weiss, und löscht beim Drehen des Objekttisches nicht aus, da dort gemäss Fig. 191 (in dem Gebiet a, c, e, f) Schraubenstruktur wegen der Verdrehung des oberen Häutchens gegen das untere um etwa 90° entstanden ist (vgl. oben S. 364), was eine gleichgrosse Drehung der Polarisationsebene aller Farben im gleichen Sinn zur Folge hat, falls das Azimut des Präparats ein solches ist, dass überhaupt linear-, nicht wie gewöhnlich elliptisch- oder zirkularpolarisierendes Licht austritt. Von der Richtigkeit kann man sich leicht überzeugen, indem man den Analysator um den entsprechenden Winkel (etwa 90°) verdreht und nun den Objekttisch einmal dreht.

[1]) O. Lehmann, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. S. 35; 1912. Nr. 13. S. 23.

Bei 4 um 90° verschiedenen Stellungen wird dann der Streifen a, b, c, d Fig. 190 vollkommen schwarz.

Gibt man bei gekreuzten Nikols dem Objekttisch einen kurzen Ruck. derart, dass die bei der Stellung Fig. 187 nur blass hervortretenden Linien a, b und c, d in Fig. 190 wieder zur Deckung kommen, so stellt sich sofort die anfängliche intensiv schwarze Spurlinie wieder her, d. h. die Struktur ist wieder die frühere geworden, die Schraubenstruktur ist verschwunden.

Dreht man bei gekreuzten Nikols das Präparat nur wenig, so werden die blassen Ränder a, b und c, d in Fig. 190 verschieden intensiv, und zwar erhält dasjenige Feld den dunkleren Rand, welches sich mehr der Auslöschungsstellung nähert (Figuren 192 und 193).

Bei dickeren Schichten kann man die verdrehte Struktur des Grenzgebietes (Figuren 188 und 189) schon in natürlichem Licht dadurch erkennen, dass es gegenüber den angrenzenden Feldern mehr gelb oder weiss erscheint und schlierenartige Schattierung zeigt.

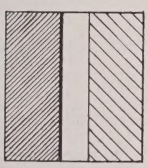


Fig. 192.

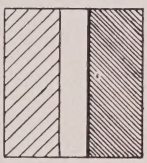


Fig. 193.

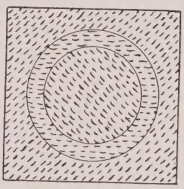


Fig. 194.

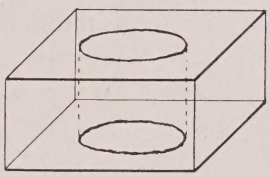


Fig. 195.

Wird ein Feld vom anderen umschlossen (Fig. 194), so ist die Spurlinie eine in sich zurücklaufende Linie und erscheint, da sie überall dieselbe Orientierung besitzt, zwischen gekreuzten Nikols entweder schwarz auf hellem Grund oder hell auf dunklem. Dies gilt ganz besonders dann, wenn die beiden Felder nicht wie bei Fig. 194 zueinander gekreuzt, sondern parallel sind und die Moleküle der Spurlinie sich in Zwillingsstellung dazu befinden, was gleichbedeutend ist mit einer Verdrehung der Felder um 180° und der Moleküle der Spurlinie um 90°.

Falls die Schicht, wie angenommen, den ganzen Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas ausfüllt, hat man sowohl auf ersterem wie auf letzterem eine Spurlinie von gleicher Form, wie man leicht erkennt, wenn man eine geringe Verschiebung beider Gläser gegeneinander durch eine ruckweise Drehung hervorbringt. Diese Spurlinien sind gewissermassen die Ränder einer Trennungsfläche zwischen den verschieden orientierten Gebieten (Fig. 195), welche ich als „Spurfläche“ bezeichne. Bei dickeren Schichten sind die Spurlinien als „Spurstreifen“ und die Spurflächen als „Spurgebiete“ zu bezeichnen.

Da naturgemäss die Grenzen sich nie genau überdecken, so dass immer eine Schraubenstruktur gemäss Fig. 191 vorliegt, gewöhnlich eine solche von

etwa 90° erscheinen solche breiteren Spurlinien in bestimmter Stellung zwischen parallelen Nikols infolge der Drehung der Polarisationsebene intensiv schwarz auf hellem Grunde oder auch, wenn die angrenzenden Felder wegen Nichtübereinstimmung des oberen und unteren Häutchens selbst Drehung der Polarisationsebene oder elliptische oder zirkulare Polarisation zeigen, hell auf dunklem Grunde.

Bringt man durch ruckweise Drehung des Objekttisches zwei weisse Spurlinien übereinander, so erscheinen sie da, wo sie sich decken, schwarz, weil die Drehung der Polarisationsebene $2 \times 90^0 = 180^0$ wird.

An dickeren Stellen des Präparats erscheinen selbstverständlich, da die flüssig-krystallinische Schicht doppeltbrechend ist, die auf der unteren Glasfläche liegenden Spurlinien verdoppelt, doch wegen der Schraubenstruktur nicht einfach so wie andere Linien, die man durch eine doppelbrechende Schicht (z. B. eine Kalkspatplatte) betrachtet. In letzterem Fall bleibt im polarisierten Licht die Verdoppelung jeweils dann aus, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes mit einer der Hauptschwingungsrichtungen der Kalkspatplatte übereinstimmt, da dann eben nur ein einziger gebrochener Strahl vorhanden ist. Bei einer vollständigen Drehung des Objekttisches sieht man also viermal die Verdoppelung eintreten und wieder verschwinden.

Im Gegensatz dazu bleibt die Verdoppelung der auf der unteren Glasfläche befindlichen Spurlinien bei Drehung des Präparats immer bestehen. Ist die Spurlinie ein Kreis und befindet sie sich in der Nähe des dicken Randes des Präparats, so kann die Doppelbrechung so stark sein (namentlich wenn die Struktur infolge der Anwesenheit eines mit Hof umgebenen Fadens sehr beträchtlich gestört ist), dass man zwei völlig voneinander getrennte Bilder des Kreises sieht, von welchen merkwürdigerweise das eine schwarz (oder mindestens dunkel), das andere weiss (oder mindestens hell (gelb) ist.

Bei flüssigen Krystallen mit Schraubenstruktur kann also in bestimmten Fällen Auslöschung schon bei Anwendung eines einzigen Nikols eintreten, während sonst hierzu gekreuzte Nikols erforderlich sind (oder, bei Verdrehung der Struktur, in entsprechendem Winkel gegeneinander verdrehte Polarisationsprismen).

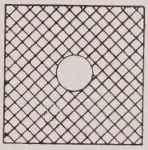


Fig. 196.

Natürlich erscheint nicht nur der Kreis verdoppelt, sondern jeder Punkt des Gesichtsfeldes. Man hat es also mit Übereinanderlagerung zweier Gesichtsfelder zu tun, von welchen das eine den Kreis weiss auf schwarzem Grunde (Fig. 196), das andere denselben schwarz auf weissem Grunde zeigt (Fig. 197). Fallen die beiden Bilder genau zusammen, so erscheint die ganze Fläche gleichmässig (weiss- oder gelblich-)grau. Werden die Kreise durch die Doppelbrechung völlig getrennt, so erscheint der schwarze Fleck auf dunklem Grund somit ganz besonders intensiv schwarz, der weisse auf hellem, somit be-

sonders leuchtend hell (Fig. 198), eventuell gelb, falls dies mit Rücksicht auf den Dichroismus der Schwingungsrichtung des Lichtes entspricht. Überdecken sich die beiden Bilder, so ist die Überdeckungsstelle grau (Fig. 199) und im Falle eines quadratischen Flecks (wie bei Fig. 200) entsteht durch diese Schattierung der Umrisse die optische Täuschung, der Fleck trete reliefartig aus der übrigen Schicht hervor.

Fig. 197.

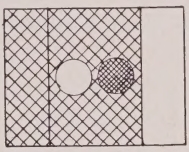


Fig. 198.

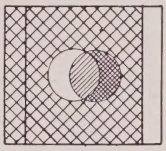


Fig. 199.

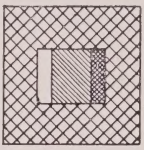


Fig. 200.

Kurz kann man diese Erscheinungen beschreiben, indem man sagt, die Bilder erscheinen so, wie durch gewöhnliche Doppelbrechung entstandene Bilder, welche durch einen Analysator betrachtet werden, der das eine hell erscheinen lässt, das andere aber auslöscht (obschon hier ein Analysator fehlt).

Die Erklärung ist gegeben durch das oben (S. 360) beschriebene Verhalten schraubenförmig verdrehter Krystallschichten, dass nämlich aus solchen ursprünglich linearpolarisiertes Licht nur in vier um 90° voneinander abstehenden Lagen (Azimuten) wieder als linearpolarisiertes Licht, und zwar mit verdrehter Polarisationsebene austritt, in den mittleren Zwischenstellungen dagegen als zirkularpolarisiertes.

Hat man bei einem Präparat, welches aus zwei um 90° gegeneinander verdrehten Teilen von gleicher Dicke besteht, von welchen der eine den anderen umschliesst (Fig. 201), den Polarisator so gestellt, dass aus dem einen Teil zirkularpolarisiertes Licht austritt, so ist dies auch bei dem anderen der Fall. Sie erscheinen deshalb beide gleich hell und bei schiefer Betrachtung oder bei Schiefstellung der Struktur (wie sie z. B. infolge von Annäherung eines behoften Fadens (S. 385) eintreten kann) sieht man die trennende Spurlinie doppelt auf gleichmässig erleuchtetem Felde.

Dreht man nun aber Präparat oder Polarisator um 45°, so tritt geradlinig polarisiertes Licht aus, derart, wie wenn von dem zirkularpolarisierten Licht im einen nur die eine, im anderen nur die andere (zur ersten senkrechte) Komponente infolge der Wirkung eines gekreuzten Analysators übrig bliebe. Bei den zwei durch Doppelbrechung entstehenden sich überdeckenden Gesichtsfeldern fehlt somit im einen das Licht des inneren Teils (weil es anders gebrochen wird als das des äusseren), im andern das des äussern, d. h. man erhält gerade die oben beschriebene in den Figuren 196—200 dargestellte Erscheinung.

Von der Richtigkeit der Erklärung kann man sich überzeugen, wenn man wirklich einen Analysator hinzunimmt. Ist zuvor der Anblick der durch Fig. 202 dargestellte (die Punktierung bedeutet gelb), so wird er bei Zufügung eines gekreuzten Analysators so wie Fig. 203 zeigt, d. h. der innere Teil erscheint weiss, der äussere grau. Bei Drehung des Analysators um 90° wodurch er dem Polarisator parallel wird, erscheint der innere Teil gemäss Fig. 204 schwarz auf gelbem Grunde. Dreht man nun das Präparat um 90°, so wird der Grund gemäss Fig. 205 weiss; dreht man weiter auch den Analysator um

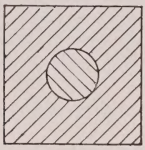


Fig. 201.

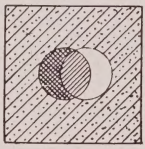


Fig. 202.

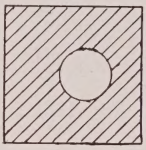


Fig. 203.

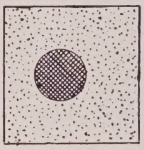


Fig. 204.

90°, so dass er wieder wie bei Fig. 203 zum Polarisator gekreuzt ist, so erscheint der innere Teil nun gelb auf grauem Grund (Fig. 206), wie es dem Dichroismus der Substanz entspricht.

Die Spurlinien sind, wie erwähnt, im allgemeinen nicht einfache Linien, sondern Streifen von merklicher Breite, deren Struktur eine Zwischenstruktur zwischen den Strukturen der angrenzenden Felder ist. Bei der zuerst betrachteten Stellung des Präparats, bei welcher sowohl das innere wie das äussere Feld zirkularpolarisiertes Licht austreten lassen und gleich hell erscheinen (Fig. 201), treten solche breiteren Spurlinien entsprechend ihrer Struktur so hervor, wie es eben von ausgedehnteren Feldern bei um 45° verdrehter Nikolstellung beschrieben wurde, vorausgesetzt dass sie infolge Schiefstellung der Struktur oder schiefer Durchsicht verdoppelt erscheinen.

Man sieht zwei sich überdeckende Gesichtsfelder, von welchen das eine eine weisse Spurlinie auf schwarzem Grunde zeigt, das andere eine

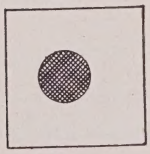


Fig. 205.

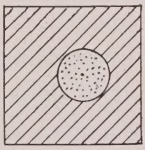


Fig. 206.

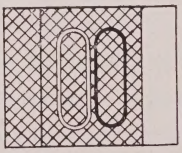


Fig. 207.

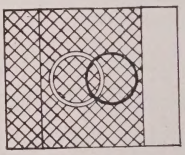


Fig. 208.

schwarze auf hellem Grunde, wie dies die Figuren 207 und 208 andeuten, wobei die weisse Spurlinie durch eine Doppellinie wiedergegeben ist. Bei Drehung des Polarisators oder des Präparats um 90° erscheinen natürlich schwarz und weiss vertauscht, so dass man also, ausgehend von der in

Fig. 209a angenommenen Stellung des Präparats bei sukzessiver Drehung des Polarisators um je 45° die in den Figuren 209b, c, d dargestellten Bilder erhält, worauf die Bilderreihe wieder von vorn (mit Fig. 209a) beginnt.

Zufügung eines zum Polarisator gekreuzten oder dazu parallelen Analysators ändert an den Bildern, welche nur die Spurlinien auf hellem Grunde zeigen, wie Figuren 209b und d nichts, da ja die Flächen zirkularpolarisiertes Licht austreten lassen, dessen Helligkeit durch Drehung des Analysators nicht beeinflusst wird. Die dunkeln Ränder der Figuren 209a und c erscheinen ge-

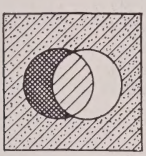


Fig. 209a.

Fig. 209b.

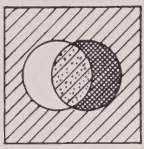


Fig. 209c.

Fig. 209d.

nau so, wie wenn erstere durch Auslöschung vermittelst eines zum Polarisator gekreuzten Analysators (der aber nicht vorhanden ist) entstände, die hellen so, wie wenn dieser gedachte Analysator zum Polarisator parallel wäre.

Bringt man zwischen Polarisator und Präparat ein Glimmerblatt, welches bei parallelen Nikols für sich allein rot erscheint, zwischen gekreuzten grün, so erscheinen in den Bildern alle schwarzen Teile grün, alle hellen rot, wie wenn wirklich ein Analysator Helligkeit und Dunkelheit bedingen würde. Beispielsweise überdecken sich bei den Figuren 209b und d eine rote und eine grüne Spurlinie. Verschiebt man einen Gipskeil über den Polarisator, so findet ein Wechsel von Rot und Grün statt und dazwischen ein solcher von Weiss und Schwarz.

Benützt man einen Gipskeil in Verbindung mit dem Analysator, so wechseln bei dessen Verschiebung einfache helle und dunkle Kreisflächen, zwischen welchen verdoppelte als Übergänge auftreten.

Ebenso wie in den Schichten zwischen Objektträger und Deckglas kann man natürlich auch bei Säulen krystallinischer Flüssigkeiten in Kapillaren Spurlinien erhalten, wobei man durch Drehen der Kapillare um ihre Achse die Strukturstörungen in der Nähe eingehender zu untersuchen in der Lage ist[1]).

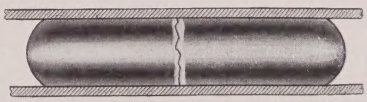


Fig. 210.

Nicht selten beobachtet man scheinbare Einschnitte senkrecht zur Achse, die durch Strukturstörungen in der Nähe von Spurlinien bedingt

[1]) Die Figuren 210 u. 211 stellen solche Spurlinien bei einer in einer Kapillaren enthaltenen Säule krystallinischer Flüssigkeit dar, erstere in pol. Licht, wenn die Masse gelb erscheint, letztere (Photogr.), bei um 90° verdrehter Nikolstellung.

sind[1]) und im polarisierten Licht dementsprechend bei Drehung der Kapillare um ihre Achse ihr Aussehen verändern. Insbesondere zeigen sich solche

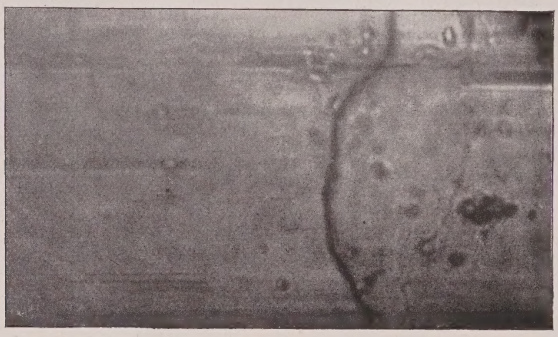


Fig. 211.

Störungen an der Grenze gegen Luft- oder Dampfblasen. Sie erinnern an die konischen Störungen der schleimig-flüssigen Krystalle an Luftblasen. Fig. 164 und 165 S. 343.

31. Das Selbstreinigungsvermögen tropfbar-flüssiger Krystalle.

Bereits bei Besprechung der schleimig-flüssigen Krystalle wurde erwähnt, dass dieselben gewisse Farbstoffe und (ähnlich gestaltete) flüssige Krystalle aufzunehmen vermögen, dass im ersteren Fall aber ganz wie bei festen Krystallen[2]) die Mischbarkeit nur eine sehr beschränkte ist, dass vielmehr fremde Stoffe, die sich in der Lösung oder Schmelze befinden, aus welcher sich die flüssigen Krystalle ausscheiden, im allgemeinen nicht in die Krystalle Aufnahme finden, sondern von diesen beim Wachstum fortgeschoben werden, im Falle es kleine Partikelchen sind, andernfalls in der Mutterlauge gelöst bleiben, wodurch diese schliesslich übersättigt wird. Auch die Lamellenbildung, welche als Ursache der Schillerfarben beobachtet wurde, erscheint als Folge der Heterotropie (S. 349).

Bei gewöhnlichen Flüssigkeiten ist es nun ein leichtes, durch Beimischung feiner Pulver Suspensionen oder kolloidale Lösungen herzustellen. Besitzen die flüssigen Krystalle ein Selbstreinigungsvermögen, so ist anzunehmen, dass bei ihnen solche Vermengung auf Schwierigkeiten stossen wird, dass es im allgemeinen nicht möglich sein wird „krystallinische kolloidale Lösungen“ herzustellen. Die Bildung solcher hätte ganz besonderes Interesse deshalb, weil man dann an der Anisotropie der Brownschen Wimmelbewegung der suspendierten Partikelchen die Anisotropie der thermischen Bewegung, welche oben S. 291 als Ursache der Gestaltungskraft betrachtet wurde,

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **52**. 759, Fig. 70—73. 1917.
[2]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **47**. 832. 1915.

müsste erkennen können, vorausgesetzt, dass letztere nicht wie es für die tropfbar-flüssigen Krystalle zutrifft, verschwindend klein ist.

Meine diesbezüglichen Versuche hatten den erwarteten Erfolg. Wurde z. B. Paraazoxyanisol in sehr wenig Bromnaphthalin gelöst und der Lösung etwas fetthaltige sehr fein zerriebene Tusche zugesetzt[1]), so nahmen die beim Abkühlen der Lösung sich ausscheidenden Krystalltropfen die Tusche nicht auf, die Kohlepartikelchen blieben vielmehr in den Zwischenräumen in der Mutterlauge suspendiert und wurden hier mit zunehmender Vergrösserung der flüssigen Krystalle immer mehr zusammengedrängt (Fig. 212 und 213[2]). Gleiches trat ein bei Verwendung der viel gröberen Sporen des Staubpilzes (Lykoperdon) an Stelle der Kohlepartikelchen[3]).

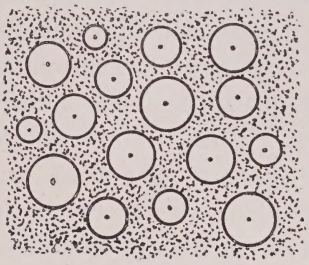


Fig. 212.

Solange die Schmelze noch isotrop ist, zeigen dieselben Brownsche Wimmelbewegung, bildet sich aber eine Schicht krystallinischer Flüssigkeit aus, so werden sie von dieser gegen die (wärmere) Glaswand gedrängt und bleiben völlig in Ruhe, sobald die krystallinische Schicht auch diese erreicht hat, d. h. wenn die isotrope Schmelze ganz verschwunden ist.

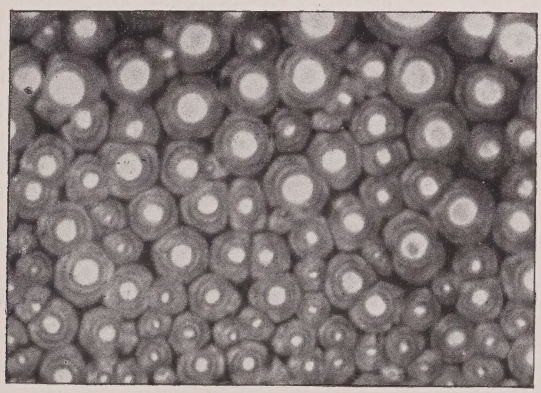


Fig. 213.

Auch in der Lösung oder Schmelze aufgelöste Anilinfarben (Fettfarben) usw. wurden im allgemeinen vollständig ausgeschieden, sobald die Umwandlung in die flüssig-krystallinische Modifikation erfolgte, nämlich an die Grenze gegen die Schmelze und so schliesslich an die Wand gedrängt. Immerhin

[1]) Wie solche früher von Th. Günzberg in Würzburg in Tuben als „Tuschierfarbe" zu beziehen war.

[2]) O. Lehmann, Umschau **14**. 951. Fig. 1—3. 1910; Physik. Zeitschr. **11**. 44. 1910.

[3]) Vgl. auch F. B. Hofmann, Zeitschr. phys. Chem. **83**. 385. 1913.

konnte ich zuweilen in sehr engen Kapillaren in reiner flüssig-krystallinischer Masse bewegliche Teilchen sehen. Die Vergrösserung war indes unzureichend, die Brownsche Bewegung derselben genauer festzustellen. (Vgl. auch S. 82, Fig. 27.)

Vorländer[1]) gibt an, er habe mittelst des Ultramikroskops feststellen können, dass sich bei Lösung von Krystallviolett in geschmolzenem Paraäthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester dieser Farbstoff nicht ausgeschieden wird, wenn mit sinkender Temperatur die Umwandlung der isotropen Schmelze in die leichtflüssige krystallinische Modifikation erfolgt, wohl aber wenn diese in die zähere Modifikation sich umwandelt. Unter dem Ultramikroskop sehe man dann das Gesichtsfeld mit kleinen Partikelchen sich erfüllen, welche anfänglich die Brownsche Wimmelbewegung ausführen, aber allmählich zur Ruhe kommen. Meiner Ansicht nach scheiden sich aber diese Partikelchen aus einer dem Temperaturgefälle entsprechend unter der flüssig-krystallinischen liegenden Schicht isotroper Schmelze aus, in welcher eben infolge des Selbstreinigungsvermögens der flüssigen Krystalle die Konzentration des Farbstoffs sich soweit erhöhen muss, dass, nachdem die Schicht hinreichend dünn geworden ist, derselbe ausfällt. Die Partikelchen erscheinen so lange beweglich, als noch isotrope Schmelze vorhanden ist[2]), nicht länger.

Bei Krystalltropfen von Paraazoxyphenetol sieht man an solchen Stellen, die im polarisierten Licht infolge des Dichroismus gelb erscheinen, bei stärkerer Vergrösserung an der Oberfläche ein äusserst lebhaftes Gewimmel. Es macht den Eindruck, als würde der Krystalltropfen von den Molekülen des umgebenden Lösungsmittels bombardiert. Vermutlich handelt es sich um raschen Wechsel von Ätzfiguren infolge der regellosen Molekularbewegung des Lösungsmittels.

32. Ganze und halbe Fäden, Kern- und Konvergenzhöfe.

Weil, wie bemerkt, die Präparate nie völlig rein sind und die Unreinigkeiten nach Erstarrung in den Zwischenräumen zwischen den festen Krystallen, d. h. an den Grenzen der Felder, vorhanden sind und sich bei deren Umwandlung in die flüssig-krystallinische Modifikation in feine Fäden isotroper Mutterlauge verwandeln, da sie sich wegen des Selbstreinigungsvermögens der flüssigen Krystalle (S. 349)[3]) mit letzteren nicht mischen können, so erscheinen

[1]) D. Vorländer, Zeitschr. phys. Chem. **85**. 701. 1913.

[2]) Auf einem ähnlichen Irrtum dürften die Beobachtungen von H. Stoltzenberg und M. E. Huth, Zeitschr. f. phys. Chem. **71**. 641. 1910 beruhen, nach welchen auch die Haloidsalze von Thallium eine flüssig-krystalline Modifikation haben sollen, in welcher sich kleine Partikelchen bewegen können. Diese Teilchen waren eben in einer Schicht isotroper Schmelze vorhanden, welche sich unter der Krystallhaut befand, so dass die Beobachter glaubten, sie bewegten sich in den Krystallen.

[3]) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **11**. 44. 1910; Umschau **14**. 950. 1910; Ann. d. Phys. **47**. 932. 1915. Siehe auch S. 270, Mischkrystalle.

die Spurlinien häufig ganz oder teilweise mit solchen als dunkle Linien erscheinenden „Fäden“ bedeckt, die sich von der Spurlinie selbst leicht unterscheiden lassen, wenn man die in Fig. 190 dargestellte Verschiebung vornimmt wobei der Faden am einen oder anderen Rande hängen bleibt, je nachdem er an der unteren oder oberen Glasfläche haftet, und denselben intensiv schwarz erscheinen lässt.

Es kann auch vorkommen, dass ein solcher Faden sich in der Spurfläche hin- und herwindet, d. h. teils oben teils unten haftet und dazwischen sich frei durch die krystallinische Flüssigkeit hindurchzieht. Das Bild verändert sich dann so, wie Fig. 214 für den Fall andeutet, dass der mittlere Teil des Fadens links, der übrige rechts haftet. Die Teile u, v und x, y sind die freien Teile des Fadens.

Zieht man die beiden Felder immer weiter auseinander, so verlängern sich die freien Fäden entsprechend immer mehr, indem sie gerade gespannt bleiben, ohne merkliche Änderung ihrer Dicke.

Werden sie von einer Flüssigkeitsströmung quer getroffen, so biegen sie sich durch und können ohne merkliche Verdünnung bis zu ausserordentlicher Länge ausgezogen werden.

Häufig erfolgt Abschnürung eines ringförmig in sich zurücklaufenden Fadens gemäss Fig. 215, worauf der Rest dem Pfeil entsprechend sich wieder zurückzieht.

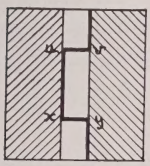


Fig. 214.

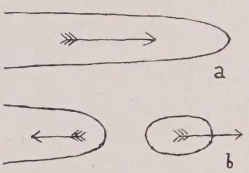


Fig. 215.

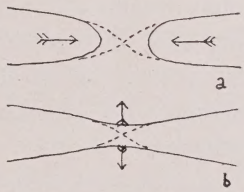


Fig. 216.

Fig. 217.

Treffen sich zwei gebogene Fäden, so fliessen sie zusammen und deformieren sich so, wie es der kürzesten möglichen Länge entspricht (Fig. 216). Da sie mit Mutterlauge gefüllte Röhrchen in der flüssig-krystallinischen Masse darstellen, erklärt sich das Verhalten durch Wirkung der Oberflächenspannung. Merkwürdig ist allerdings, dass sich nie eine Neigung zur Zusammenziehung dieser Fäden zu Tropfen zeigt, wie es bei Flüssigkeitsfäden, die von isotroper Flüssigkeit oder Gas umgeben sind, die Regel ist. Das Wesentliche des Fadens ist also offenbar die Verschiedenheit seiner Struktur von der der Umgebung, nicht der Inhalt von Mutterlauge.

Wenn feste Körperchen in der flüssig-krystallinischen Schicht schwimmen und auf einen Faden auftreffen, bleiben sie an diesem hängen (Fig. 217) und werden von ihm, falls er sich bewegt, mitgenommen[1]). Auch dies ist nur

[1]) H. Deischa, Zeitschr. f. Krystallogr. **50**. 28. 1911; O. Lehmann, Ann. d. Phys. **39**. 101. 1912.

durch Wirkung der Oberflächenspannung an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeiten zu erklären, sofern man nicht annimmt, auch einfache Strukturstörung könne gleiche Wirkung hervorbringen.

Fäden, welche nicht einer Spurlinie anliegen, erscheinen im allgemeinen nicht verdoppelt. Immer beginnt ein solcher Faden wie bei Fig. 214 an einem Punkte einer Spurlinie und endigt an einem Punkte derselben oder einer andern Spurlinie. Wird ein freier Faden durch eine Strömung dicht über eine Spurlinie hingeführt, so bleibt er gewöhnlich daran haften, d. h. die Strukturstörung vereinigt sich mit der schon vorhandenen.

Sehr häufig ist der Fall, dass eine Spurfläche sich nicht wie bei Fig. 195 durch die ganze Schicht von einer Glasfläche zur anderen erstreckt, sondern nur einen einzigen Rand, z. B. eine Spurlinie auf der unteren Glasfläche (Fig. 218), besitzt. Dies tritt ein, wenn bei Entstehung der festen Krystalle sich zwei oder mehrere derselben übereinander ausgebildet hatten, so dass oberes und unteres Häutchen verschieden sind. Die Spurfläche zerteilt sich in diesem Fall gewissermassen in unendlich viele Glocken verschiedener Höhe, die alle dieselbe Spurlinie als Rand haben (Fig. 219).

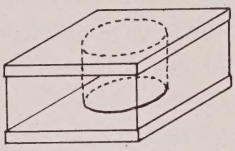


Fig. 218.

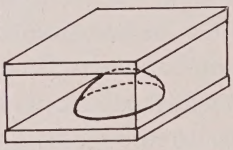


Fig. 219.

Befindet sich sowohl auf der oberen wie auf der unteren Glasfläche ein solches Störungsgebiet, so beobachtet man zwischen gekreuzten und parallelen Nikols, dass da, wo sich helle Spurlinien kreuzen, Dunkelheit entsteht, beziehungsweise Aufhellung, offenbar wegen Summierung der Verdrehungen in den Störungsgebieten.

Die eine Seite einer Spurlinie wie Fig. 219 kann sich auch vom Glase abheben und als glatter gebogener feiner Faden frei durch die krystallinische Flüssigkeit hindurchziehen, ja es kann der Rest der Spurlinie ein gerader Streifen sein, auf dessen spitz zulaufenden Enden der bogenförmige Faden aufsteht, so dass das Störungsgebiet zu beiden Seiten und darüber liegt.

Fig. 220.

Fig. 221.

Fig. 222.

Bei Fig. 220 ist die Schicht um 90° verdreht, erscheint also zwischen gekreuzten Nikols hell und der Spurstreifen dunkel. Der bogenförmige Faden steht nicht senkrecht über letzterem, sondern ist durch eine Strömung in schiefe Lage gebracht, so dass er in der Projektion neben dem Spurstreifen

zu liegen scheint. Fig. 221 zeigt dasselbe Präparat zwischen parallelen Nikols, wobei die Spurlinie weiss (oder nach Drehung des Präparats um 90° gelb) auf schwarzem Grunde hervortritt. Ist der Polarisator allein vorhanden, so ist der Anblick derselbe, wie ihn Fig. 221 darstellt, nur ist das schwarze Feld durch ein gelbes zu ersetzen, oder nach Drehung des Präparats um 90° durch ein weisses, während der Streifen gelb ist.

Ist nur der Analysator in der zum Polarisator gekreuzten Stellung vorhanden, so verschwindet der (in Fig. 222 punktiert angedeutete) Spurstreifen ganz, es ist nur der bogenförmige Faden auf weissem Felde sichtbar oder nach Drehung des Präparats um 90° auf gelbem Felde[1]).

Ist die Höhe des Bogens Null, d. h. fällt der Faden mit der Mitte der (verbreiterten) Spurlinie zusammen, so erscheint letztere im polarisierten Licht weiss in gelbem Feld oder umgekehrt, der Faden als schwarze Linie in der Mitte (Fig. 223a und b); zwischen gekreuzten Nikols im einfachsten Fall hell

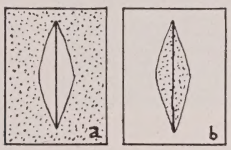


Fig. 223.

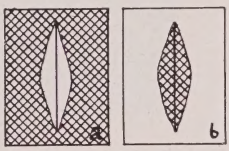


Fig. 224.

(gelb oder weiss) auf dunklem Grund Fig. 224a, wobei aber bei Verdrehung um 45° keine Auslöschung, sondern nur schwache Verdunkelung eintritt, oder dunkel auf hellem Grund, falls das Feld die Polarisationsebene um 90° dreht (Fig. 224b). Zwischen parallelen Nikols ist in letzterem Fall die Erscheinung dieselbe wie in Fig. 224a, ohne Drehung wie in Fig. 224b.

Die Fig. 225[2]) stellt ein mehrfach verbogenes und verdrehtes Spurgebiet dar, dessen Rand mit einem Faden belegt ist. Der obere Rand ist scharf eingestellt, der untere erscheint deshalb natürlich verwaschen.

Bei der schematischen Zeichnung Fig. 226, ist die Spurfläche eine zum Glase senkrecht stehende Ebene, oben und unten begrenzt durch dem Glase anliegende Fäden, die zu beiden Seiten verbunden sind durch gerade, glatte, frei in der Flüssigkeit verlaufende bewegliche Fäden. Erhitzt man, so dass die Unterseite der flüssig-krystallinischen Schicht schmilzt (d. h. in isotrope Schmelze übergeht), so bleibt nur der am oberen Glase haftende Faden übrig, nebst den sich daran anschliessenden freien Fäden, deren Enden sich in der Grenzfläche zwischen anisotroper und isotroper Schmelze befinden und hier

---

[1]) Der dargestellte Faden verlängerte sich schliesslich infolge der Strömung sehr stark und haftete dann im mittleren Teil am Glase, wo er sich zu einem unregelmässig begrenzten Streifen verbreiterte.

[2]) Fig. 67 auf Taf. IV in den Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13.

nicht durch eine, sondern gewissermassen durch unendlich viele Spurlinien verbunden sind (Fig. 227), d. h. durch ein breites „Spurgebiet“.

Die optischen Erscheinungen zwischen gekreuzten Nikols gleichen den in den Figuren 223 und 224 dargestellten, da die freien Fäden zu Punkten

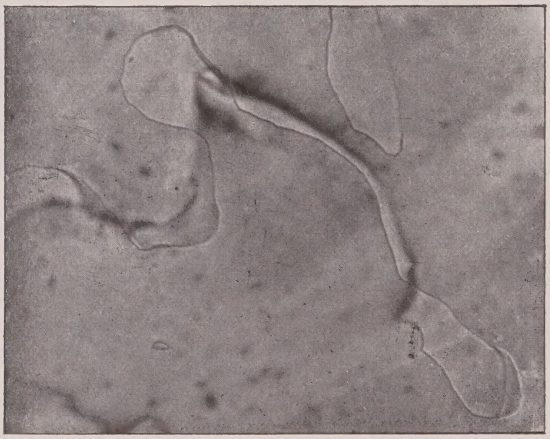


Fig. 225.

projiziert erscheinen und die Mittellinie dem am Glase haftenden Faden entspricht, die weisse (gelbe) bzw. schwarze (oder graue) dem zerfaserten anderen Faden.

Stellt sich beim Abkühlen durch Verschwinden der isotropen Schmelze, etwa in der einen Hälfte des Feldes wieder Berührung der anisotropen Flüssigkeit mit dem Glase her, so zieht sich dort der Streifen (der zerfaserte Faden) sofort wieder zu einer mehr oder minder feinen Spurlinie zusammen (Fig. 228 links, rechts ist nur isotrope Schmelze).

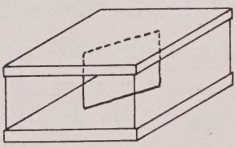


Fig. 226.

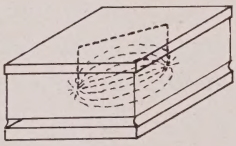


Fig. 227.

Die glatten Fäden, welche sich frei durch die Flüssigkeit hindurchziehen, erscheinen manchmal, aber verhältnismässig selten verdoppelt, doch ist der Abstand der beiden Bilder nicht konstant, ja sie können geradezu in einem Moment doppelt erscheinen, im nächsten einfach, da sich die Struktur infolge von Strömungen fortgesetzt ändert, falls die flüssig-krystallinische Masse nicht beiderseits von fixierten Häutchen begrenzt ist.

Zieht sich ein Faden über mehrere der im polarisierten Licht auftretenden weissen und gelben Felder hin, so erscheint er häufig an dickeren Stellen derart verdoppelt, dass intensiv schwarze und blasse Stücke abwechseln ent-

sprechend der Ausdehnung der Felder wie Fig. 229 andeutet[1]). Den Grund konnte ich nicht ermitteln.

Fügt man noch einen Analysator bei, wobei sich wegen Verschiedenheit des oberen und unteren Häutchens die Felderteilung ändert, so erscheint der Faden wieder wie bei Fig. 229 dunkel oben, soweit die Felder gelb, dagegen unten, wenn sie weiss sind. Ferner zeigen sich häufig Andeutungen einer abnormen Lichtbrechung in der Nähe der Fäden. Einmal sah ich einen solchen Faden verdreifacht anstatt verdoppelt.

Besonders häufig ist die Bildung eines schwach lichtbrechenden halb- oder ganzisotropen Hofes bedingt durch Verminderung der mole-

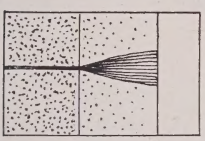


Fig. 228.

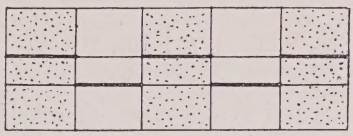


Fig. 229.

Fig. 230.

kularen Richtkraft durch lokale Anhäufung fremder Moleküle, derart, dass im ersten Fall nur diejenigen Achsen der Moleküle sich parallel stellen und zwar parallel zum Faden (vgl. S. 383), längs welchen die Lichtabsorption am geringsten, die Lichtgeschwindigkeit am grössten ist, im andern überhaupt keine Parallelstellung eintritt, aber ohne dass deshalb die Substanz etwa mit der isotropen Schmelze identisch würde, wie es sein müsste, wenn (gemäss der Identitätstheorie der Aggregatzustände) deren Moleküle dieselben wären. Ein solcher Hof kann auch (selten) nur an einem Ende vorhanden sein (Fig. 230) und allmählich verlaufen.

Gewöhnlich hat der Hof eines Fadens überall gleichmässige Dicke, die aber auch von der Dicke der flüssig-krystallinischen Schicht abhängt und mit dieser zunimmt. Die Figuren 231 und 232 zeigen einen solchen „behoften" Faden, welcher zwei Punkte einer geschlossenen, dem Glase anliegenden Spurlinie verbindet und sich in Form eines Bogens frei durch die Flüssigkeit hindurchzieht. Im polarisierten Licht kann der Hof völlig unsichtbar werden, so dass der Faden lediglich als feine doppelte Linie erscheint (Fig. 233), und zwar geschieht dies dann, wenn das Feld weiss ist. Nach Drehung des Präparats um 90° erscheint dann der Faden von dunklem Hof

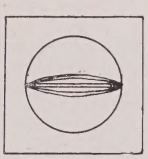


Fig. 231.

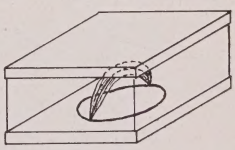


Fig. 232.

[1]) Bei frischen Präparaten ist dies kaum zu beobachten; vermutlich ist dazu ein bestimmter Grad der Strukturverdrehung nötig, wie er sich nach längerer Erhitzung wohl wegen teilweiser chemischer Veränderung einstellt.

umgeben auf gelbem Felde (Fig. 234). Zuweilen zeigt sich auch in diesem Falle nur eine schwache Andeutung des Hofes. Er tritt aber ebenfalls dunkel hervor, wenn man den Tubus hebt, wobei freilich der Faden unscharf wird.

Wird nur der Analysator (und zwar in gleicher Stellung) gebraucht, so erscheint der Faden ebenso wie in Fig. 234, doch gewöhnlich mit sehr dunklem Hof; nach Drehung um 90° wie in Fig. 233.

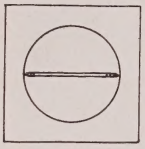


Fig. 233.

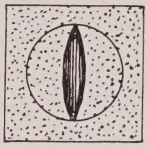


Fig. 234.

Fig. 235.

Werden Polarisator und Analysator gleichzeitig benutzt, und zwar gekreuzt, so ist das Bild bei um 90° verdrehter Struktur noch dasselbe wie Fig. 233, doch erscheint bei der Stellung Fig. 234 das Feld grau. Sind die beiden Nikols parallel, so erscheint der Faden in der Lage Fig. 233 weiss mit schwarzen Rändern auf weissem Feld, in der Stellung Fig. 234 gelb mit intensiv schwarzem Hof auf dunklem Feld (Fig. 235).

In natürlichem Licht, welches als Kombination von zwei rechtwinklig zueinander polarisierten Strahlen betrachtet werden kann, von welchen der eine das Feld gelb, der andere es weiss erscheinen lässt, erhält man eine Übereinanderlagerung beider Figuren, d. h. grauen Hof auf weissgelbem Feld (Fig. 231)[1]).

In Fig. 236 sind zwei Fäden mit Hof dargestellt, welche sich von je einem Punkt einer oberen zu einem Punkt der zugehörigen unteren Spur-

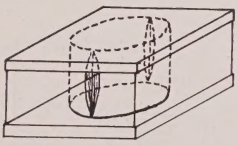


Fig. 236.

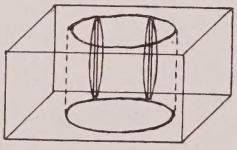


Fig. 237.

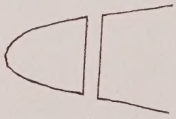


Fig. 238.

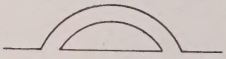


Fig. 239.

linie erstrecken, was häufig vorkommt, ebenso wie der Fall, dass noch mehr als zwei solche Fäden vorhanden sind. Sie haben das Bestreben sich zu nähern (Fig. 237) und verschwinden beim schliesslichen Zusammentreffen plötzlich.

[1]) Deutlichere Vorstellung als diese schematischen Figuren geben die Photographien 240 nat. Licht, 241 pol. Licht, gelbes Feld, 242 desgl. weisses Feld, 243 desgl. gekr. Nikols. Siehe die Figuren auf Taf. 4 in den Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13, die hiernach keiner weiteren Erklärung bedürfen.

Häufig sieht man ferner behofte Fäden, zwei Punkte zweier nicht behoften Fäden oder zwei Punkte desselben Fadens verbinden. Im polarisierten Licht scheint dann, falls das Feld weiss, also der Hof unsichtbar ist und der behofte Faden als Doppellinie erscheint, der nicht behofte Faden infolge der

Fig. 240.

Fig. 241.

Fig. 242.

Fig. 243.

Lichtbrechung an den Verbindungsstellen Unterbrechungen zu haben, wie die Figuren 238 und 239 andeuten. Der Grund der Lichtbrechung ist noch nicht bekannt. Bei gelbem Feld ist die Doppellinie in einen dunklen Hof eingeschlossen, welcher noch über die Enden (die scheinbaren Unterbrechungsstellen des hoflosen Fadens) hinausragt (vgl. Fig. 241.)

Im allgemeinen verhalten sich die behoften Fäden, da ihr Kern ein hofloser Faden, d. h. eine feine mit Mutterlauge gefüllte Röhre ist, im wesentlichen ebenso wie die Fäden ohne Hof. Ein Zerfallen in Tröpfchen oder Zusammenziehung in einen einzigen Tropfen, wie es Flüssigkeitsfäden in Luft oder in gewöhnlichen nicht damit mischbaren isotropen Flüssigkeiten zeigen, wurde auch hier nie beobachtet. Wenn sie plötzlich verschwinden, so entleeren sie ihren Inhalt, falls sie solchen besitzen, augenscheinlich in die dünne Schicht Mutterlauge zwischen Glasoberfläche und anisotroper Flüssigkeit, mit welcher sie (an ihren Enden) in Verbindung stehen oder während des Verschwindens in Verbindung kommen.

Bei Strömungen der anisotropen Flüssigkeit, in welcher sie enthalten sind, können sich die behoften Fäden ebenso wie die hoflosen beliebig verlängern oder verkürzen, im allgemeinen ohne Änderung der Dicke, vermutlich weil sie ebenfalls Mutterlauge aufnehmen oder ausstossen oder überhaupt keine enthalten, sondern nur Unstetigkeitsstellen der Struktur darstellen. Entsprechend der Fig. 216 können sie auch mit anderen zusammenfliessen unter gleichzeitiger Zerteilung, doch zeigt sich dabei die merkwürdige Erscheinung, dass unter Umständen zwei parallele Fäden, die sich seitlich nähern, im Momente des Zusammenfliessens plötzlich verschwinden. Auch die in Fig. 215 dargestellte Abschnürung eines Ringes kommt bei heftiger Strömung häufig vor. Solche Ringe können aber auch ganz von selbst entstehen. Sie stellen keine Gleichgewichtsformen dar, denn nach einiger Zeit ziehen sie sich zusammen und verschwinden.

Einmal beobachtete ich den sonderbaren Fall[1]), dass von einem Punkte der einen Glasfläche sich vier behofte Fäden nach vier etwa gleich weit voneinander entfernten Punkten einer ringförmigen Spurlinie auf der anderen Glasfläche hinzogen, während sonst solche aufeinanderfolgende von derselben Spurlinie ausgehende Fäden sich paarweise vereinigen und gleichzeitig verschwinden (Figuren 244 [pol. Licht] und 245 [nat. Licht]). Ursache des Dauerzustandes war augenscheinlich das Anhaften am Glase.

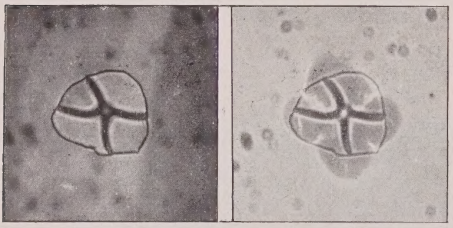


Fig. 244. Fig. 245.

Ich habe versucht, genaueren Aufschluss über den Verlauf der Fäden durch Besichtigung einer solche enthaltenden Säule krystallinischer Flüssigkeit im Kapillarrotator zu erhalten, doch hat sich dies als sehr schwierig herausgestellt. Es kann z. B. ein Faden bei Drehung der Kapillare scheinbar plötzlich verschwinden, indem er unter den Hof eines andern kommt, da die

[1]) Photographie in den Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13 Fig. 70.

Lichtzerstreuung durch letzteren das Zustandekommen eines Bildes verhindert. Ein in sich zurücklaufender Faden kann bei der Drehung der Kapillare scheinbar in mehrere getrennte Abteilungen zerfallen und sich aus diesen wieder zurückbilden [1]).

Manchmal scheinen die Fäden in Flächen auszulaufen oder mindestens sich stark zu verbreitern, wobei dann auffällige Interferenzstreifen auftreten, vermutlich weil die doppelbrechende halbisotrope Schicht nur eine dünne Haut über der isotropen Unterlage bildet oder weil sich Subtraktionsfarben mit einer anders orientierten Unterlage bilden [2]).

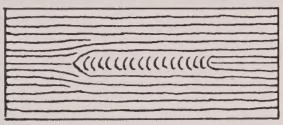


Fig. 246.

Fig. 247.

Die Struktur des Hofes eines Fadens an dessen Enden lässt sich in folgender Weise erkennen. Fig. 246 stelle die Struktur einer geraden am Glase haftenden Spurlinie dar [3]), von deren Enden Fäden ausgehen wie bei Fig. 226. Die beiden Enden zeigen charakteristische Unterschiede, derart dass bei der (bei fehlender Adsorptionskraft von selbst fortschreitenden) Verkürzung der Spurlinie bis zum Zusammenfallen der beiden Fäden die ganze Strukturstörung verschwindet, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen über spontane Homöotropie, gemäss welchen jede solche Strukturstörung ein instabiler Zu-

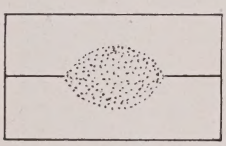


Fig. 248.

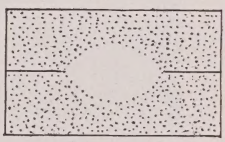


Fig. 249.

stand ist, den die molekulare Richtkraft zu beseitigen sucht, woran sie allerdings durch die Adsorptionskraft des Glases gehindert wird. Ich nenne die Struktur rechts einen „halben Kernpunkt", die links einen „halben Konvergenzpunkt" [4]).

Die auf der Grenze der anisotropen Schicht gegen die Schmelze zerfaserte Spurlinie (Fig. 227) hat entsprechend eine Struktur gemäss Fig. 247,

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **52**. 757, Fig. 63 a—g. 1917.

[2]) Derselbe, a. a. O. Fig. 64, 65 u. 66.

[3]) Die Striche könnten natürlich auch um 90° verdreht sein (vgl. Fig. 272).

[4]) Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13. S. 23; ähnlich G. Friedel u. F. Grandjean, Bull. soc. min. **33**. 34, Mai 1910.

welche sich im polarisierten Licht verrät durch gelbe und weisse Sektoren (Figuren 248 und 249), und entsprechende dunkle Felder zwischen gekreuzten Nikols (Figuren 250, 251). Photographien zwischen gekreuzten Nikols geben die Figuren 253, 254 und 255. Die Enden des behoften Fadens, welche in den Endpunkten der Spurlinie gemäss Fig. 227 aufstehen, erscheinen fein

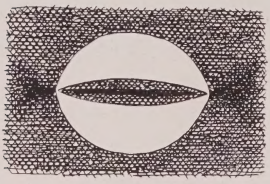


Fig. 250.

Fig. 251.

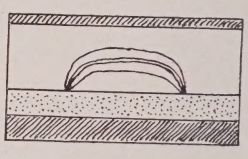


Fig. 252.

zugespitzt und wegen der auf S. 389 erwähnten Interferenzerscheinungen ähnlich wie bei Beugungserscheinungen gerippt oder stufenartig gestaltet[1]).

Man muss nämlich den Faden (Fig. 252)[2]) umgeben denken von Molekülreihen, die, obschon im wesentlichen dem Faden parallel, doch gegen die Enden hin gekrümmt sind, so dass Lichtbrechung ähnlich derjenigen des Hofes

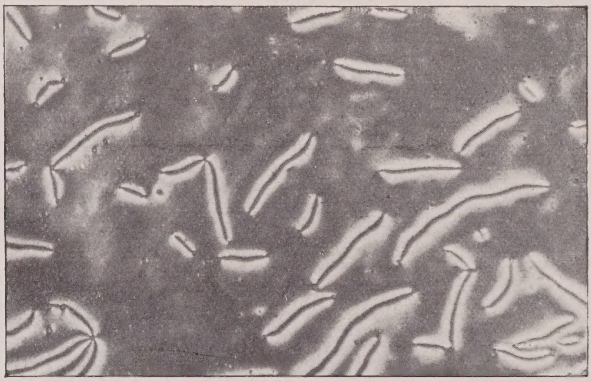


Fig. 253.

(S. 385) zustande kommt, die bedingt, dass schon ohne Zufügung eines Analysators schwarze Sektoren auftreten, die sich beim Drehen des Präparats oder des Nikols an beiden Seiten nicht in gleicher Weise drehen. Die Orientierung der Moleküle ist am Anfang und am Ende einer Punktreihe

[1]) Die Figuren 256 i. nat. Licht, 257 i. pol. Licht stellen eine windschief verdrehte Spurfläche dar, welche beiderseits von treppenartig erscheinenden freien Fäden begrenzt ist. In der Mitte sind der obere und untere Rand durch einen behoften Faden verbunden, welcher zum Punkt verkürzt ist. Er ist mit einseitigen farbigen Ringen umgeben oder ähnlichen Erscheinungen, wie ich sie in den Heidelb. Sitzungsber. 1911. Nr. 22 Taf. 6 Figuren 53b und 55b abgebildet habe. Vgl. auch G. Friedel und F. Grandjean a. a. O. S. 38.

[2]) Die Punktierung bedeutet hier isotrope Schmelze.

im allgemeinen nicht dieselbe, somit müsste längs der Molekülreihe schraubenartige Verdrehung vorhanden sein, wenn die Anordnung eine gleichmässige wäre. Wie oben S. 385 angedeutet, ist aber die Masse in der Nähe eines Fadens im allgemeinen als isotrop zu betrachten, nur an den Enden besteht die halbisotrope Struktur. Man sieht deshalb im polarisierten Licht nur diejenigen Büschel, welche der in den Figuren 246 und 247 dargestellten Struktur

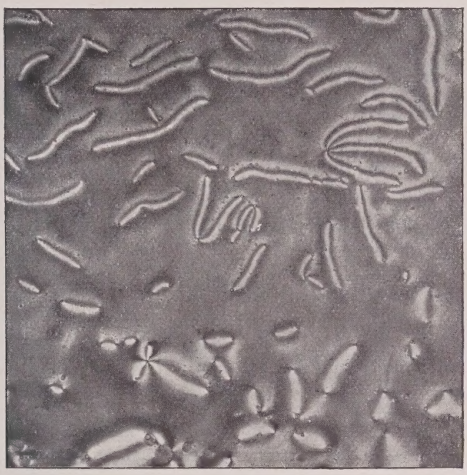


Fig. 254.

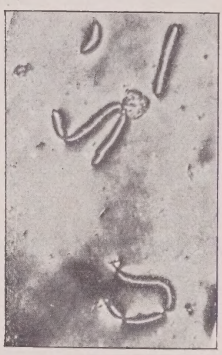


Fig. 255.

der Oberflächenschicht entsprechen, sowie bei verdrehten homogenen Schichten nur die Struktur desjenigen Häutchens zum Ausdruck kommt, welches dem Nikolschen Prisma zugewandt ist (vgl. S. 360).

Sind beide Oberflächen der anisotropen Schicht frei und befindet sich auf beiden die in Fig. 247 dargestellte Molekularanordnung, so kann sich die Struktur an Stellen ausserhalb des isotropen Gebietes auch in sämtlichen zwischenliegenden Schichten in gleicher Weise vorfinden, d. h. es erstrecken

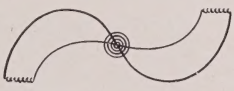


Fig. 256.

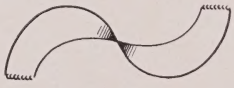


Fig. 257.

sich von den oberen bis zu den unteren ausgezeichneten Punkten ein „halber Kernfaden“ (Fig. 258a, b) bzw. ein „halber Konvergenzfaden“ (Fig. 258c, d). Während aber in den Oberflächen die Molekülachsen senkrecht zum Faden gerichtet sind und dicht darunter gegen dessen Enden konvergieren, werden sie bald dem Faden parallel. Somit besteht auch hier eine schraubenförmige Verdrehung, die bedingt, dass sich im polarisierten Licht nur am unteren bzw. oberen Ende Büschel zeigen, je nachdem man das Nikolsche Prisma unter oder über dem Präparat einschaltet.

Durch Vereinigung zweier Spurlinien angenommener Art mit den Enden, an welchen sich halbe Kernpunkte befinden, geht die in den Figuren 259 und 260 gezeichnete Struktur hervor, bei welcher sich in der Mitte ein „ganzer Kernpunkt“ befindet. Auch diese kann man sich wieder gemäss Fig. 247 verbreitert denken. Gleiches gilt, wenn die Vereinigung entsprechend den

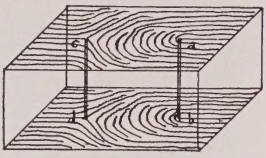


Fig. 258.

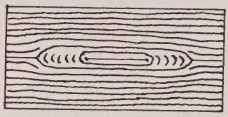


Fig. 259.

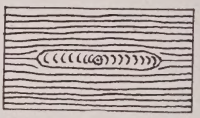


Fig. 260.

Figuren 261 und 262 mit den anderen Enden erfolgt, wobei in der Mitte ein „ganzer Konvergenzpunkt“ auftritt.

Im ersten Fall erhält man zwischen parallelen übereinstimmenden Flächen einen „ganzen Kernfaden“ zwischen zwei halben Konvergenzfäden, in dem zweiten einen „ganzen Konvergenzfaden“ zwischen zwei halben Konvergenzfäden.

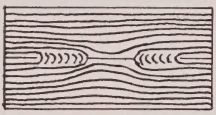


Fig. 261.

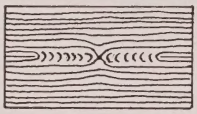


Fig. 262.

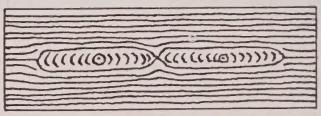


Fig. 263.

Auch solche kombinierte Strukturen können sich zu noch komplizierteren zusammensetzen, z. B. zwei der ersten Art gemäss Fig. 263, zwei der anderen Art gemäss Fig. 264, wobei man 1 ganzen Konvergenzpunkt, 2 ganze Kernpunkte und 2 halbe Konvergenzpunkte erhält, beziehungsweise einen ganzen Kernpunkt, zwei ganze Konvergenzpunkte und zwei halbe Kernpunkte.

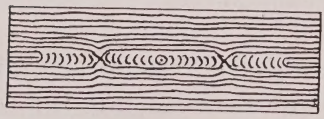


Fig. 264.

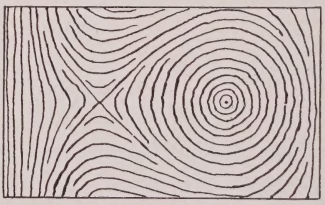


Fig. 265.

Sehr häufig ist der Fall der Bildung von je einem ganzen Kern- und einem ganzen Konvergenzfaden, wie ihn Fig. 265 darstellt. Dem gezeichneten Verlauf der Molekularreihen gemäss erhält man an jedem ein Paar gelber und weisser Sektoren, von welchen die ersteren die durch Licht-

brechung erzeugten schwarzen Spitzen zeigen, aus gleichem Grunde wie bei den halben Fäden (S. 390).

Die Enden der Fäden werden nämlich vom Hofe halbkugelförmig umschlossen, so dass die besprochenen Sektoren (auch bei schräg- oder senkrechtstehendem) Faden zu sehen sind, und zwar am unteren bzw. am oberen Ende, je nachdem das Nikolsche Prisma unten oder oben eingeschaltet wird. Infolge der halbkugelförmigen Gestalt des isotropen Gebietes des Hofes tritt

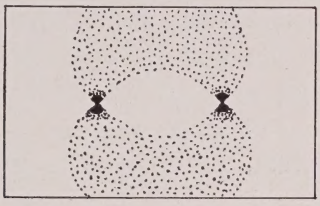


Fig. 266.

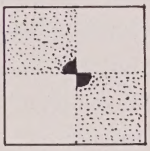


Fig. 267.

wegen seines geringen Brechungsvermögens eine Lichtbrechung ähnlicher Art ein wie bei Konkavlinsen, d. h. die gelben Sektoren erscheinen mehr oder weniger dunkel, in der Nähe der Mitte sogar schwarz (Fig. 266[1]), während die weissen Sektoren eine solche Schattierung nicht zeigen.

Dreht man das Polarisationsprisma, so wandern natürlich die Sektoren des Kernpunkts mit gleicher Winkelgeschwindigkeit mit, die des Konvergenzpunkts drehen sich zwar auch mit gleicher Winkelgeschwindigkeit, aber entgegengesetzt.

Dreht man das Präparat (während das Polarisationsprisma festbleibt), so bleiben die Sektoren des Kernpunkts stehen, die

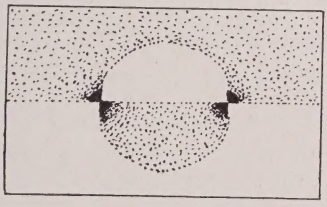


Fig. 268.

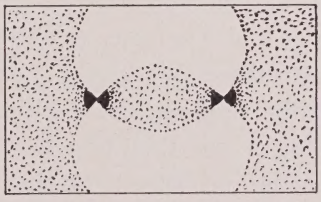


Fig. 269.

des Konvergenzpunkts drehen sich mit dem Präparat mit doppelter Winkelgeschwindigkeit, was sich ohne weiteres aus dem Strukturschema, Fig. 265, ergibt. An diesem Verhalten kann man leicht Kern- und

[1]) Die schwarzen Sektoren sind nicht wie gezeichnet genau gleich, vielmehr ist die Begrenzung der Sektoren von Konvergenzpunkten konkav, die von Kernpunkten konvex. Gleiches gilt für die folgenden Figuren.

Konvergenzpunkte unterscheiden, obschon sie bei grosser Ausdehnung der Felder beide geradlinig begrenzte gelbe Sektoren (Fig. 267) haben. Nach Drehung des Analysators um 45° bzw. 90° ist nach dem Gesagten die Stellung der Sektoren die in den Figuren 268 bzw. 269 dargestellte und nach Drehung des Präparats um 45° bzw. 90° die in den Figuren 266 und 268 skizzierte.

Sind die Strukturen an beiden Enden des Hofes gleichwertig, sind z. B. beide Kern- bzw. Konvergenzpunkte, so ändert sich natürlich durch Beifügung eines zum Polarisator parallelen Nikols nichts, ausser dass noch ein mehr oder minder blasses Kreuz hinzutritt, dessen Arme die Sektoren einschliessen, da sich wegen der Schraubenstruktur elliptisch polarisiertes Licht bildet, dessen eine Komponente zum Analysator gekreuzt ist, somit ein schwarzes Kreuz bedingen würde, wenn sie allein vorhanden wäre.

Wird der Analysator um 90° gedreht, so dreht sich damit auch das obere Sektorenpaar, während das untere in seiner Lage bleibt, es decken sich somit überall weiss und gelb, ein Wechsel der Quadrantenfärbung tritt nicht mehr ein, alles ist blassgelb; das Kreuz dagegen erscheint fast schwarz, da nun die Hauptkomponente des elliptisch polarisierten Lichtes vom Analysator ausgelöscht wird.

Fig. 270.

Fig. 271.

Beim Drehen des Präparats bleibt natürlich das Kreuz des Kernpunkts stehen, während das des Konvergenzpunkts sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit mitbewegt[1]). Ist also anfänglich die Stellung die in Fig. 270 gezeichnete, so ist nach Drehung um 45° entgegen der Richtung des Uhrzeigers die Lage der Kreuze und der sie verbindenden schwarzen Streifen die in Fig. 271 dargestellte.

33. Tropfbar-flüssig-krystallinische Lösungen und Überkühlung.

Wurde bereits bei den schleimig-flüssigen Krystallen hervorgehoben, dass die Bildung von Mischkrystallen zuweilen auch bei chemisch stark differierenden Stoffen in allen Verhältnissen möglich ist, während dies bei festen Stoffen nur für isomorphe Krystalle gilt, so erscheint bei den tropfbar-flüssigen Krystallen

[1]) Siehe auch G. Friedel und F. Grandjean a. a. O. S. 34.

trotz ihres grossen Selbstreinigungsvermögens (S. 350) die Analogie der chemischen Zusammensetzung noch weniger nötig.

Schon bei meinen ersten Versuchen machte ich die Beobachtung, dass Paraazoxyphenetol und -anisol im flüssig-krystallinischen Zustand in allen Verhältnissen sich mischen können und dass die Mischkrystalltropfen im wesentlichen dieselben Eigenschaften zeigen wie die Krystalltropfen der reinen Substanzen[1]).

Sehr eingehend wurden diese und ähnliche Mischungen weiter untersucht von R. Schenk[2]), Eichwald[3]), A. C. de Kock[4]), J. J. van Laar[5]), A. Bogojawlensky und N. Winogradow[6]), Ada Prins[7]), H. Pick[8]), P. Gaubert[9]) u. a. hinsichtlich des ganz dem bei festen isomorphen Mischungen entsprechenden Zusammenhangs zwischen Mischungsverhältnis und Dichte, innerer Reibung, Brechungsindex usw.

Weniger verwandte flüssig-krystallinische Stoffe mischen sich in geringerem Masse. Die Mischbarkeit eines schleimig- mit einem tropfbar-flüssig-krystallinischen Stoff ist nur beschränkt, doch bilden sich Schichtkrystalle. (Kap. 45.) Sehr gering ist im allgemeinen das Lösungsvermögen krystallinischer Flüssigkeiten für feste Krystalle oder amorphe Flüssigkeiten, doch kann man z. B. künstliche Färbung durch Zusatz gefärbter Stoffe beobachten[10]).

Auch die Änderung der Schmelz- oder Umwandlungstemperatur, sowie der Erstarrungstemperatur flüssiger Krystalle durch fremde Beimischungen, die in gleicher Weise wie die isotroper Schmelzen stattfindet, ist vielfach genau untersucht worden, wobei sich die Änderung des ersteren Punktes, der Klärungstemperatur als sehr beträchtlich ergab[11]).

Dass, wie man hieraus schloss[12]), flüssige Krystalle ein grosses Lösungsvermögen für isotrope Flüssigkeiten besitzen, ist unrichtig.

Man kann das Auftreten flüssig-krystallinischer Modifikationen, welche im reinen Zustand nicht haltbar sind, durch Zusätze hervorbringen oder deren

---

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **41**. 525. 1890; Ann. d. Phys. **2**. 649. 1900; **16**. 160. 1905.

[2]) R. Schenck, Zeitschr. phys. Ann. **25**. 337. 1898. Krystallinische Flüssigkeiten und flüssige Krystalle, 1905.

[3]) Eichwald, Dissert. Marburg 1904.

[4]) A. C. de Kock, Zeitschr. phys. Chem. **48**. 129. 1904.

[5]) J. J. van Laar, Zeitschr. phys. Chem. **64**. 291. 1908.

[6]) A. Bogojawlensky und N. Winogradow, Zeitschr. phys. Chem. **60**. 435. 1907; **64**. 229. 1908.

[7]) Ada Prins, Zeitschr. phys. Chem. **67**. 689. 1909.

[8]) H. Pick, Zeitschr. phys. Chem, **77**. 577. 1911.

[9]) P. Gaubert, Compt. rend. **153**. 1158. 1909; Bull. soc. min. **36**. 174. 1913.

[10]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **8**. 908. 1902.

[11]) O. Lehmann, Wien. Ann. **41**. 525. 1890; Ann. d. Phys. **8**. 908. 1902; R. Schenck, Zeitschr. phys. Chem. **25**. 337. 1898; G. A. Hulett, ebenda **28**. 639. 1899; R. Schenck, Krystall. Flüssigkeiten 1905 u. a.

[12]) B. Gossner, Habilitationsschrift München 1908. S. 96. S. a. S. 52 Anm. 5.

Existenzgebiet erweitern und damit die Beobachtung erleichtern[1]). Nach A. Bogojawlensky und N. Winogradow (a. a. O.) können, wie R. Schenck (a. a. O.) schon früher beobachtete, durch Beimischungen Übergänge von enantiotropen Modifikationen zu monotropen erzielt werden. Zwei monotrope Substanzen können beim Mischen enantiotrope Mischungen geben.

Ebenso wie nach meiner Theorie der molekularen (physikalischen) Isomerie durch Lösung fester Modifikationen in gewöhnlichen Schmelzen über den Sättigungspunkt hinaus (Übersättigung) Überkühlung eintritt, so ist gleiches auch bei krystallinischen Schmelzen möglich (vgl. S. 342).

Auch solche Unterkühlung ist oft sehr nützlich um die Existenz flüssig-krystallinischer Modifikationen zu erkennen, wie auch Vorländer bestätigt[2]).

Dass der Gehalt flüssiger Krystalle an Modifikationen derselben Substanz nur ein geringer sein kann, ist daraus zu schliessen, dass sie zu verhältnismässig grossen Tropfen heranwachsen können, während die mehrere Modifikationen enthaltenden ganz ähnlichen amorphen Flüssigkeiten, wenn sie sich aus einer Lösung oder auch durch Kondensation des Dampfes ausscheiden, immer nur in äusserst kleinen Tröpfchen auftreten, die sich nur durch Zusammenfliessen vergrössern. Bei Besprechung der amorphen Körper wurde bereits der Mangel an Wachstumsfähigkeit durch die Mischung verschiedenartiger Moleküle erklärt (S. 263, 273).

Natürlich ist auf das innere Gleichgewicht auch der Druck von Einfluss, so dass theoretisch wohl durch Zunahme der Menge von Molekülen der isotropen Schmelze ein kontinuierlicher Übergang in letztere denkbar wäre, wenn man von dem Selbstreinigungsvermögen der flüssigen Krystalle absieht. Dieses dürfte aber die Existenz einer kritischen Lösungs-Temperatur ausschliessen[3]).

Ganz ebenso wie bei den schleimig-flüssigen Krystallen durch Aufnahme geringer Mengen von Lösungsmittel innere Lösung unter Bildung ellipsoidischer Ätzfiguren auftritt (S. 344), lässt sich das Auftreten kugelförmiger Tropfen von Lösung im Innern auch bei Krystalltropfen beobachten. Vielleicht handelt es sich auch z. T. um inneres Schmelzen[4]), insofern in der Nähe des Schmelzpunktes (nach meiner Theorie der molekularen Isomerie) auch die sotrop-flüssige Modifikation in den flüssigen Krystallen gelöst anzunehmen ist. Infolge der durch einen Zusatz bedingten Erniedrigung des Schmelzpunktes kann es vorkommen, dass das Abschmelzen im Innern rascher voranschreitet als von aussen, so dass die Krystalle kurz vor dem völligen Ver-

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **21**. 181. 1906. Siehe oben S. 345.

[2]) Vgl. S. 345 D. Vorländer, Zeitschr. phys. Chem. **57**. 357. 1906; O. Lehmann Zeitschr. phys. Chem. **73**. 598. 1910.

[3]) Vgl. O. Lehmann, Ann. d. Phys. **47**. 832. 1915.

[4]) Derselbe, Ann. d. Phys. **35**. 214. Fig. 28. 1911.

schwinden Blasen (künstliche Zellen) mit krystallinischer Wandung (Haut) sind (Fig. 180 f). Dies deutet darauf hin, dass in der Oberflächenschicht die Beimischung in geringerer Menge enthalten ist.

34. Drehung der Polarisationsebene und der Absorptionsrichtung.

Bereits oben S. 271 wurde erwähnt, dass feste Krystalle durch nicht isomorphe Beimischungen meinen Beobachtungen zufolge eine Verdrehung ihrer Struktur erfahren können, die natürlich entsprechende optische Erscheinungen zur Folge hat. Besonders auffallende Verdrillungen dieser Art beobachtete ich bei Benzanisbenzhydroxylamin[1]), Carbostyril[2]) und Kaliumbichromat[3]), wie sie durch Figuren auf Seite 272 dargestellt sind. Wallerant[4]) fand ähnliche schraubenförmige Verdrehungen bei den Fasern mancher Sphärokrystalle, welche nach seiner Meinung durch Beimischung optisch aktiver Stoffe hervorgebracht werden, deren Moleküle wahrscheinlich schraubenförmigen Bau besitzen. Bei Besprechung der Mischkrystalle schleimig-flüssig-krystallinischer Stoffe wurde ebenfalls auf das durch Beimischung einer zweiten flüssig-krystallinischen Modifikation bedingte Zustandekommen einer Schraubenstruktur und die dadurch bedingte Drehung der Polarisationsebene hingewiesen (S. 347); ferner wurde die Möglichkeit der Entstehung einer Schraubenstruktur bei tropfbar-flüssigen Krystallen durch regelmässig orientierte eingelagerte Blättchen fester Krystalle erörtert (S. 366) und die Verdrehung der Struktur ausgedehnter flüssig-krystallinischer Schichten dieser Art durch darin regelmässig orientiert aufgenommene Moleküle einer fremden Substanz.

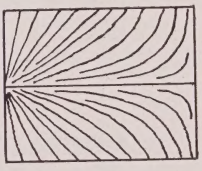


Fig. 272.

Der einfachste Fall von Strukturstörung ohne Verdrehung ist, wie oben S. 289 Fig. 247 erläutert, der eines Paares halber Höfe, nämlich eines Kern- und eines Konvergenzhofes[5]). In Fig. 272 ist angenommen, dass die beiden Punkte sich einander gegenüber an den Rändern einer flüssig-krystallinischen Lamelle befinden. Bei Fig. 273 sind beide Punkte im Innern einer homogenen Lamelle. Durch Aneinanderreihung derartiger Figuren kann man alle überhaupt möglichen Strukturstörungen erhalten; z. B. wäre Fig. 274, die durch entgegengesetzte Zusammenfügung zweier Strukturen wie Fig. 272 entsteht, die Kombination eines ganzen Konvergenzpunktes mit zwei halben Kernpunkten. Bei Fig. 275 folgen sich: ein halber Konvergenzpunkt, drei ganze Kernpunkte, abwech-

[1]) O. Lehmann, Progr. der Mittelschule in Mülhausen i. E. 1877. 10. Fig. 8.

[2]) Derselbe, Molekularphysik **1**. 375. Fig. 184 D u. E. 1888.

[3]) Derselbe, Die scheinbar lebenden Krystalle 1907. S. 48. Fig. 83.

[4]) F. Wallerant, Compt. rend. **143**. 555. 1169. 1906; P. Gaubert, ibid. **153**. 683. 1911; **156**, 1161, 1913.

[5]) Zweckmässiger wären die Bezeichnungen Kreis- und Hyperbelhof.

selnd mit zwei ganzen Konvergenzpunkten und schliesslich wieder ein halber Konvergenzpunkt. Bei sehr dünner Schicht würde sich diese Struktur zwischen gekreuzten Nikols, wenn die Nikoldiagonalen den vertikalen und

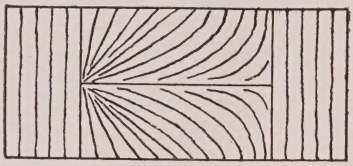


Fig. 273.

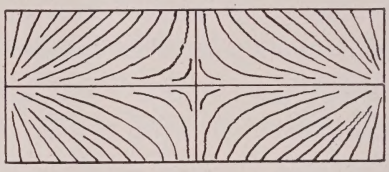


Fig. 274.

horizontalen Linien der Figur parallel wären, durch eine Serie aufeinanderfolgender schwarzer Kreuze kundgeben, wie Fig. 276 andeutet. Ähnliche Kombinationen zeigen Fig. 277 und 278 im polarisierten Licht, Fig. 279, 280 und

Fig. 275.

Fig. 276.

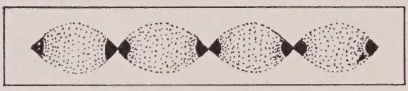


Fig. 277.

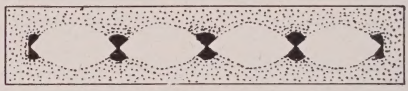


Fig. 278.

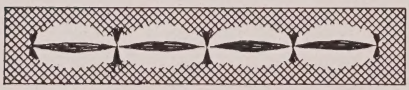


Fig. 279.

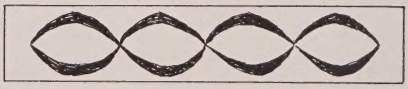


Fig. 280.

281 zwischen gekreuzten Nikols. Hieran würde sich auch nichts ändern, wenn die Schicht keilförmig, etwa am linken Ende dünn, am rechten dick wäre, falls keine Verdrehung durch Beimischung erfolgt.

Fig. 281.

Ist nun aber letzteres der Fall, so werden die Strukturen der unteren und oberen Oberfläche der Schicht verschieden und dazwischen hat man eine schraubenartige Anordnung der Moleküle, die genau dieselben Effekte hervorbringt, wie eine durch mechanische Verdrehung hervorgebrachte schraubenartige Anordnung.

Wären beispielsweise bei dem Punktepaar Fig. 272 die Moleküle der unteren Schicht um 45° nach links, bei der oberen Schicht um 45° nach rechts verdreht, so würden die Linien, welche (wie in den vorigen Figuren) die Schwingungsrichtung des am stärksten absorbierten Lichtes angeben, den in Fig. 282 bezw. 283 skizzierten Verlauf annehmen. Die gesamte Verdrehung einer vertikalen (d. h. von der unteren bis zur korrespondierenden Stelle der oberen Oberfläche reichenden) Molekülreihe wäre also 90°.

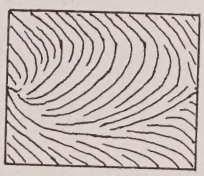


Fig. 282.

Fig. 283.

Wäre nur der Polarisator eingeschaltet, so würde die untere Hälfte von Fig. 282 gelb erscheinen, wäre nur der Analysator vorhanden und zwar in paralleler Stellung, so würde die obere Hälfte von Fig. 283 oder bei gekreuzter Stellung die untere Hälfte gelb gesehen werden.

Kreuzt man also beide Nikols, so erscheint die untere Hälfte intensiv gelb, die obere weiss. Die Mittellinie und die beiden Randlinien, wo elliptisch- oder zirkular-polarisiertes geschwächtes Licht austritt, werden dagegen graue Farbe annehmen.

Fig. 284.

Aus dem Gesagten ergibt sich leicht das Verhalten kettenförmig aneinandergereihter Kern- und Konvergenzpunkte mit halben Punkten am Anfang und Ende der Kette, wie sie oben besprochen wurden. Die Figuren

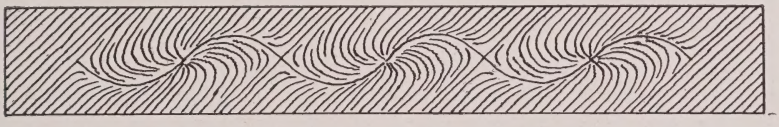


Fig. 285.

284 und 285 stellen derartige Serien dar, die aus Fig. 275 hervorgehen, wenn man die Moleküle um 45° nach links bezw. rechts gedreht denkt. Für 90°

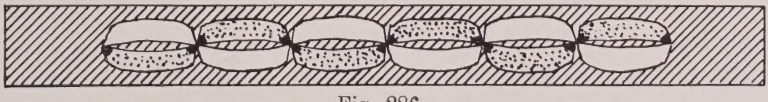


Fig. 286.

Gesamtverdrehung würde die eine Figur die Struktur der Unter-, die andere der der Oberseite darstellen.

Die schwarzen Kreuze sind somit durch graue ersetzt und dazwischen treten abwechselnd weisse und gelbe Felder auf, wie Fig. 286 andeutet, wo gelbe Farbe durch Punktierung ersetzt ist. Ähnliche Kombinationen stellen die Figuren 287 und 288 (grau statt schwarz bei grosser Dicke) dar.

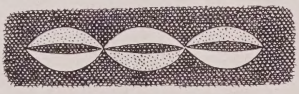


Fig. 287.

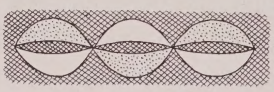


Fig. 288.

Die Figuren 289 u. 290 zeigen in sich zurücklaufende Ketten, bei welchen die halben Kernpunkte fehlen, erstere zwischen gekreuzten Nikols. Aus der Drehungsrichtung der Kreuze bei Drehung des Analysators ist zu schliessen, dass sich rechts und links ein Kernpunkt, oben und unten ein Konvergenzpunkt befindet. Bei Fig. 290 ist der Analysator bis zur Parallelstellung mit dem Polarisator gedreht[1]). Die Figuren 291 und 292 geben Strukturschemata, aus welchen man diese optischen Erscheinungen ableiten kann. Jeder Kern- bzw. Konvergenzpunkt der oberen Grenzfläche gegen Schmelze oder Lösungsmittel ist mit dem entsprechenden Punkt der unteren Grenzfläche durch einen behoften Faden verbunden zu denken.

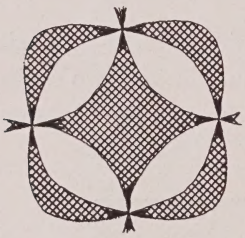


Fig. 289.

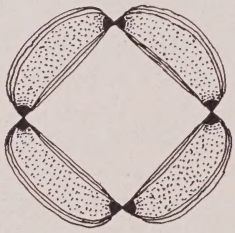


Fig. 290.

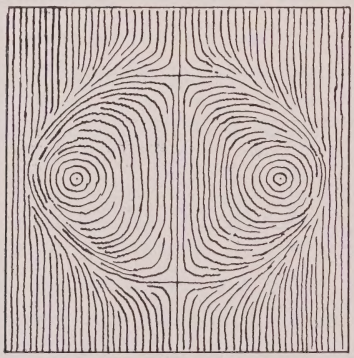


Fig. 291.

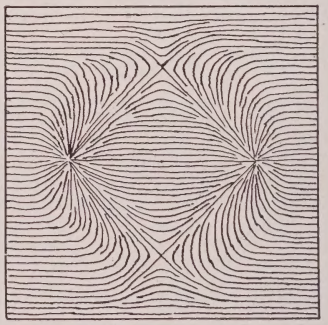


Fig. 292.

Wäre bei dem Punktepaar Fig. 272 die Verdrehung der unteren Oberfläche 90° nach links, die der oberen 90° nach rechts, also die Gesamtver-

[1]) Zahlreiche Photographien nach der Natur findet man in meinem Buche „Flüssige Krystalle 1904", Taf. 14—17 speziell eine Kette wie Fig. 290 auf Taf. 14, Fig. 2.

drehung 180°, so wären die Linien, welche die Richtung stärkster Absorption angeben (sowohl oben wie unten) die in Fig. 293 gezeichneten, man würde also wieder schwarze Kreuze wie bei Fig. 276 erhalten, die Farbe des Grundes wäre gleichmässig weissgelb, da ein Feld, welches wegen des unteren Nikols gelb erscheint, wegen des oberen weiss erscheinen muss und umgekehrt. Verdreht man beide Oberflächen abermals um 45° gegeneinander, was die Gesamtverdrehung 270° ergibt, so wäre die Struktur der unteren Fläche die in Fig. 283 dargestellte, die der oberen würde Fig. 282 entsprechen, d. h. man erhält dieselbe Erscheinung wie bei Fig. 286, nur sind die weissen und gelben Felder vertauscht. Abermalige Weiterverdrehung um 45° führt zu einer Gesamtverdrehung von 360°, also zu Übereinstimmung von oberem und unterem Feld, welche beide durch Fig. 272 dargestellt werden, so dass sich bei Fortsetzung der Verdrehung der Wechsel der Erscheinungen in gleicher Weise wiederholt.

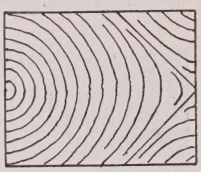


Fig. 293.

Wäre die Schicht nicht wie bei Fig. 286 angenommen von überall gleicher Dicke, sondern keilförmig und zwar so, dass links die Gesamtverdrehung Null wäre, rechts 360°, so erhielte man, wie aus Fig. 294 zu ersehen, einen

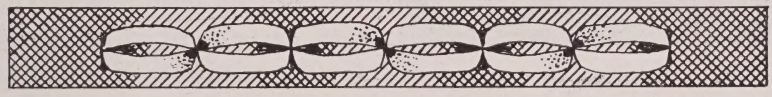


Fig. 294.

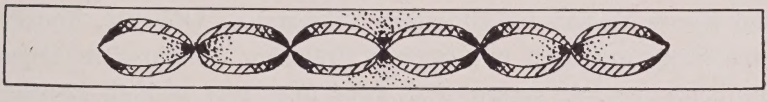


Fig. 295.

periodischen Wechsel von schwarzen und grauen Kreuzen, was ganz den oben S. 362 besprochenen Erscheinungen bei mechanischen Verdrehungen um gleiche Beträge entspricht[1]). Bei Drehung des Präparats um 45° erhält man natürlich die in Fig. 295 dargestellte Erscheinung, wobei die Lage der gelben Felder von dem Sinn der Drehung abhängt.

Gleiches gilt für einen Sektor der linsenförmigen flüssig-krystallinischen Schicht zwischen Objektträger und linsenförmigem Deckglas und durch Zusammenschluss dieser Sektoren entstehen bei einer Schicht, die zahlreiche Kern- und Konvergenzpunkte enthält, regelmässig abwechselnde helle und dunkle Zonen, die sich bei Drehung des Analysators je nach dem Sinn der

[1]) Man muss bei Fig. 173 die grauen Kreuze gemäss der Verdrehung der unteren Schicht, die bei dieser Figur nicht angenommen ist, um 45° bzw. 90 + 45° drehen, um mit Fig. 294 in Übereinstimmung zu bleiben.

Drehung erweitern oder verengen und bei Verdrehung um 90° ihre Plätze vertauschen (Fig. 296)[1]. Man kann dies als Folge einer Drehung der Polarisationsebene auffassen.

Da die Richtung der stärksten Absorption immer die Schwingungsrichtung[2] desjenigen Lichtes ist, welches am stärksten gebrochen wird[3], so wird scheinbar in gleicher Weise wie die Polarisationsebene auch die Richtung der stärksten Adsorption gedreht, d. h. bei Verwendung nur eines Nikols erhält man infolge des Dichroismus mehr weisse und vorherrschend gelbe Zonen, die beim Drehen des Nikols sich erweitern und verengen ebenso wie die dunklen zwischen gekreuzten Nikols[4]).

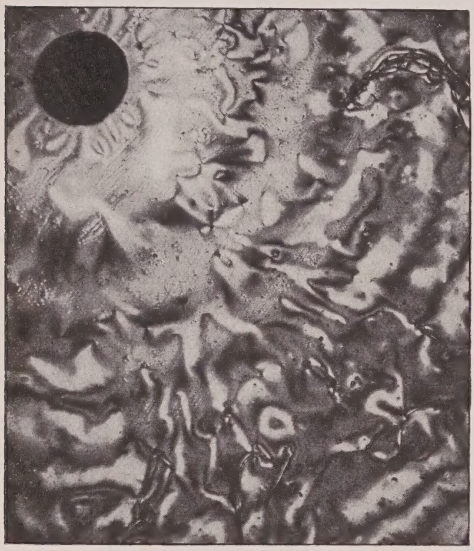


Fig. 296.

Die schwarzen Zonen entsprechen, wie man sieht, den Verdrehungen um 0°, 180°, 360° usw. unabhängig von der Lage des Präparats, man kann also durch Bestimmung ihres Radius leicht die Verdrehung der Schicht bei Einheit der Dicke feststellen und untersuchen, in welcher Beziehung sie steht zur Natur und Konzentration der zugesetzten Substanz. Olivenöl, Myricylalkohol, Zucker u. a. Stoffe erzeugen nur geringe Drehung, Abietinsäure, Copaivasäure, Cholesterylbenzoat u. a. grosse und zwar folgt aus meinen Beobachtungen, dass die Drehung für Cholesterylbenzoat die entgegengesetzte ist wie für Kolophonium (Abietinsäure).

Auch ohne Verwendung eines linsenförmigen Deckglases kann man übrigens, wie ebenfalls aus obigen Figuren zu erkennen, solche Messungen in der Weise ausführen, dass man zunächst den Analysator so dreht, dass die Streifen schwarz erscheinen und sodann ermittelt, um welchen Winkel das Präparat gedreht werden muss, damit die von Kern- und Konvergenzpunkten ausgehenden Streifen in eine gerade Linie fallen.

Gewöhnlich befindet sich in der Mitte der Schicht eine kleine Menge

---

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 18. 808. 1905; Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13. Taf. 3. Fig. 64. S. 22.

[2]) D. h. die kurze Diagonale des als Polarisator dienenden Nikols.

[3]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 8. 908. 1902.

[4]) Es ist mir neuerdings gelungen, dieses Wandern der Zonen durch kinematographische Aufnahme zu photographieren.

isotroper Flüssigkeit von kreisförmiger Gestalt und die in Fig. 294 und 295 links gezeichneten halben Konvergenz- oder (gewöhnlicher) Kernpunkte liegen auf der Grenze gegen diese isotrope Schmelze, so dass zwischen gekreuzten Nikols dunkle Streifen wie bei den Figuren 297 und 297a auftreten, welche fast ganz schwarz sind, weil wegen der geringen Dicke der Schicht die Verdrehung unmerklich ist.

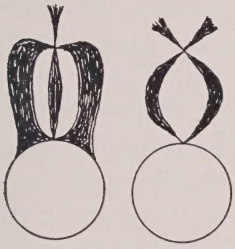


Fig. 297. Fig. 297a.

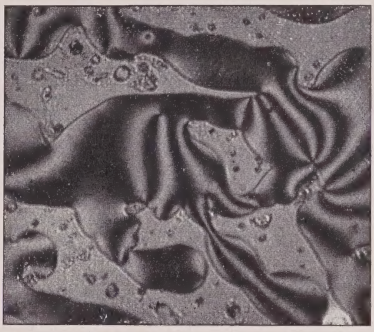


Fig. 298.

Bei stärkerer Verdrehung der Struktur erscheint im allgemeinen ein Kreuz nicht dann vollkommen schwarz, wenn die Nikols gekreuzt oder parallel sind. Man kann definieren: „Die schwarzen Kreuze und die sie verbindenden schwarzen Streifen, sowie die zwei von halben Kern- oder Konvergenzpunkten ausgehenden schwarzen Streifen sind die geometrischen Orte derjenigen Punkte, wo nicht elliptisch- oder zirkularpolarisiertes Licht austritt, sondern geradlinig polarisiertes, dessen Polarisationsebene um den gleichen Betrag gedreht ist, wie die des Analysators gegen die Kreuzungsstellung zum Polarisator.“ (Fig. 298.)

Sind die Kern- und Konvergenzpunkte sehr weit voneinander entfernt, so ist, wie schon durch Fig. 267 angedeutet, die Struktur rings um dieselben

Fig. 299.

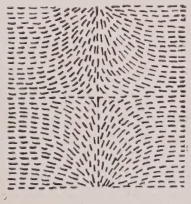


Fig. 300.

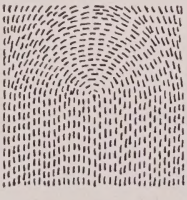


Fig. 301.

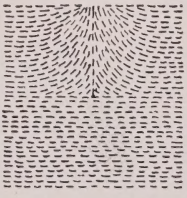


Fig. 302.

symmetrisch. Bezeichnet man wieder diejenige Lage, welche die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes haben muss, damit die Absorption die stärkste wird, also gelbe Färbung auftritt, durch eine Linie, so könnten die Figuren 299—302 bzw. die Strukturen eines ganzen Kern- und Konvergenz-

punktes, sowie eines halben Kern- und Konvergenzpunktes bedeuten. Wegen der Verdrehung infolge von Beimischungen kann die Strukur aber auch eine andere sein und dementsprechend die Lage der gelben und weissen Sektoren im polarisierten Licht. Beispielsweise müsste im Fall eines „Kernfadens“,

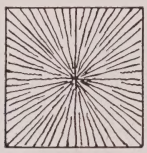


Fig. 303.

Fig. 304.

Fig. 305.

Fig. 306.

falls die Molekularanordnung durch Fig. 303 oder 305 dargestellt würde und die Schwingungsrichtung des Lichtes die senkrechte Richtung der Figur wäre, die Lage der gelben Sektoren die in Figuren 304 bzw. 306 gezeichnete sein.

Den Übergangsformen Figuren 307 und 309 (für Drehung der Moleküle um 45°) würde die Sektorenanordnuug Figuren 308 bzw. 310 entsprechen. Tatsächlich kommen nicht nur diese, sondern auch andere Anordnungen vor,

Fig. 307.

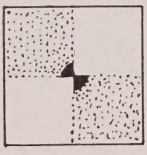


Fig. 308.

Fig. 309.

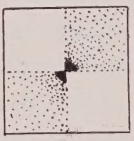


Fig. 310.

Fig. 311.

so dass man sich am ehesten die Vorstellung machen könnte, die Moleküle seien Blättchen von rechteckigem oder rhombischem Querschnitt, deren Normale in dem den isotropen Kern des Hofes umgebenden Mantel der Achse des Fadens parallel geht, an den Enden aber derartige Lagen annimmt, dass die Richtung der stärksten Lichtabsorption überall die in den Figuren 303—310 angedeutete Lage hat. Bei einem halben Kernfaden wäre die eine Hälfte der

Fig. 312.

Fig. 313.

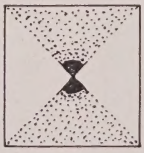


Fig. 314.

Fig. 315.

Fig. 316.

Figuren 303 und 305 durch parallel angeordnete Striche zu ersetzen wie die Figuren 311 und 312 für die ersten beiden Fälle zeigen. Ganz dieselben verschiedenen Arten von Strukturen ergeben sich für die ganzen und halben Konvergenzfäden. So würde z. B. für den einfachsten Fall eines Konvergenz-

fadens die Struktur gegeben sein durch Fig. 313, die dadurch bedingte Anordnung der Büschel durch Fig. 314. Ein halber Konvergenzfaden kann die Struktur Fig. 315 oder Fig. 316 haben oder Zwischenformen zwischen diesen beiden, wie sie sich durch Verdrehung der Moleküle nach Analogie von Figuren 307 und 309 ergeben. In allen Fällen ist die zu den Molekülblättchen senkrechte Richtung dem Faden parallel, soweit die Struktur nicht isotrop ist, mit Ausnahme des Gebietes in der Nähe der Enden, wo die dargestellten Anordnungen eintreten. (Vgl. auch Fig. 252, S. 390.)

Wenn infolge von Abkühlung die trennende Schicht isotroper Schmelze zwischen flüssig-krystallinischer Schicht und Glasoberfläche verschwindet, so ziehen sich die Sektoren wie bei Fig. 228 wieder zu Spurlinien oder Spurstreifen zusammen. Diese können dabei auf der oberen oder unteren Glasfläche verschiedene Richtung haben, z. B. sich kreuzen, wie die Figuren 317—320 andeuten. Fig. 317 ist der Anblick gekreuzter Spurlinien, wenn nur der Polarisator eingeschaltet ist, Fig. 318 derselbe, wenn nur der Analysator, und zwar in paralleler Stellung vorhanden ist, Fig. 319 wenn beide

Fig. 317.

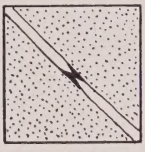


Fig. 318.

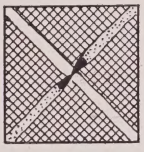


Fig. 319.

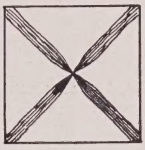


Fig. 320.

Nikols zugleich eingeschaltet sind und Fig. 320, wenn der Analysator zum Polarisator gekreuzt wird. Man erhält also in diesem Falle ein schwarzes Kreuz mit sehr dünnen Armen[1]).

Bei schief stehenden Fäden zeigen sich analoge Erscheinungen wie bei senkrecht, d. h. in der Sehrichtung stehenden und man kann unschwer alle Übergänge zu den zuerst (S. 386) besprochenen horizontalen Fäden, die quer zur Sehrichtung liegen, verfolgen.

Um die eigentümliche Lichtbrechung der Höfe zu erklären, muss man auch hier annehmen, der Brechungsindex sei für Strahlen, welche das isotrope Gebiet des Hofes durchdringen, relativ gering und nicht merklich verschieden von demjenigen der Strahlen, welche die Blättchen parallel zu ihrer Fläche durchdringen, für welche die Lichtabsorption die kleinste ist, und auch für sie habe die Lichtabsorption den kleinsten Wert; die Blättchen in der homogenen Schicht ständen hochkant auf den Glasflächen und der andere der beiden sie senkrecht durchdringenden Strahlen hätte relativ grossen

[1]) Natürlich kann auch der Fall eintreten, dass die Kontraktion nur oben oder nur unten eintritt, falls nur eine der Glasflächen von der anisotropen Schicht benetzt wird.

Brechungsindex und für diesen sei auch die Lichtabsorption stark, so dass, wenn nur Strahlen dieser Art vorhanden sind, die Schicht intensiv gelb erscheinen muss. Beispielsweise beim Lichtdurchgang durch eine von einem horizontalen behoften Faden durchzogene Schicht, deren Struktur durch Fig. 321 dargestellt ist (die radiale Schraffierung bedeutet isotrope Struktur), wird die Brechung in sehr verschiedener Weise erfolgen, je nachdem die Schwingungsrichtung des Lichtes übereinstimmt mit der Richtung der schwächsten oder der stärksten Lichtabsorption der homogenen Schicht. Im ersten Fall, in welchem diese, sowie auch der Hof des Fadens annähernd denselben Brechungsindex besitzen, gehen die Strahlen durch die Grenze ungebrochen hindurch, d. h. der Hof bleibt unsichtbar, nur der Faden selbst erscheint auf weissem Grunde. Wird aber der Polarisator um 90° gedreht, so dass das Feld gelb erscheint, so setzt sich die Schicht gewissermassen aus zwei plankonvexen Linsen zusammen, die mit den konkaven Seiten einander zugekehrt sind, da das Innere des Hofes nur geringen Brechungsindex besitzt.

Dass dem wirklich so ist, erkennt man z. B. bei Annäherung des Fadens gegen ein auf der unteren Glasfläche liegendes Partikelchen a wie in Fig. 322.

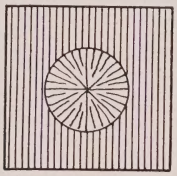


Fig. 321.

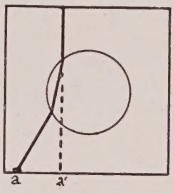


Fig. 322.

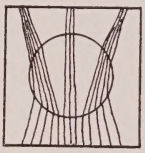


Fig. 323.

Dasselbe wird plötzlich scheinbar gegen die Achse hingezogen unter bedeutender Verzerrung seiner Form, da ein von ihm ausgehender Lichtstrahl so gebrochen wird, wie die Figur andeutet, so dass das Partikelchen nun dem Beobachter bei a′ zu liegen scheint.

Liegt ein solches Partikelchen in der Nähe der Achse eines ruhenden Fadens, so scheint es dem Beobachter ausserhalb des Hofes zu liegen. Senkt man den Mikroskoptubus, so wandert es scheinbar gegen den Faden hin, d. h. das Bild nähert sich der wirklichen Lage des Partikelchens; beim Heben des Tubus entfernt es sich wieder.

Parallele Lichtstrahlen müssen gemäss Fig. 323 derart[1]) gebrochen werden, dass sie sich über dem Hof zu zwei dem Faden parallelen Brennstreifen vereinigen, welche einen Raum begrenzen, in welchen fast kein Licht eindringt. Man muss also, wenn der Tubus genügend gehoben wird, einen breiten dunkeln Streifen sehen, welcher von zwei hellen Linien eingefasst wird, was tatsächlich zutrifft. Bei Scharfstellung des Fadens wird man

[1]) Ähnlich wie bei konischen Störungen schleimig-flüssiger Krystalle.

diese Brennlinien nicht sehen, der Faden selbst aber wird als heller Streifen auf dunklem Grunde erscheinen.

Je grösser der Durchmesser des Hofes, um so geringer wird der Grad der Dunkelheit sein. Im natürlichen Licht, das als Kombination zweier rechtwinklig zueinander stattfindender Schwingungen betrachteter Art angesehen werden kann, erhält man durch Übereinanderlagerung beider Bilder einen grauen Hof. In Wirklichkeit kann das Gebiet des Hofes nicht so scharf von dem Gebiet der homogenen Schicht abgesondert sein, wie es die Figuren 321—323 darstellen, es werden sich vielmehr an der Grenze Übergänge von der einen Struktur zur anderen durch schraubenförmige Verdrehungen bilden, welche zu optischen Erscheinungen ähnlicher Art Anlass geben, wie sie oben beschrieben wurden. Insbesondere wird für die Farbe des Feldes, also auch für die Schattierung des Hofes bei unter dem Präparat eingeschaltetem Nikol das untere auf dem Glase haftende Häutchen massgebend, bei oben eingeschaltetem das obere; ebenso für das Mass der Verdunkelung. Die Verdunkelung des Hofes ist somit ganz unabhängig von der Orientierung des Fadens gegen das Häutchen, sie hängt nur ab von des letzteren Orientierung gegen das Polarisationsprisma, welches ihm zugewendet ist. Zieht sich beispielsweise ein behofter Faden über mehrere verschieden orientierte und deshalb abwechselnd weiss und gelb erscheinende Felder, wie Fig. 324 andeutet, so ist er schwarz auf allen gelben, weiss, d. h. fast unsichtbar, auf allen weissen Feldern. Ein ringförmig in sich zurücklaufender Faden erscheint auf gelbem Feld an allen Stellen von einem überall gleich breiten und gleich schwarzen Hof umgeben (Fig. 325), ganz ohne Hof dagegen auf weissem Feld, d. h. bei Drehung des Nikols um 90°.

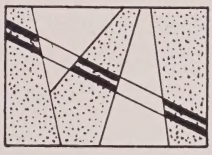


Fig. 324.

Fig. 325.

Bei stärkerer Verunreinigung kommt es vor, dass die Verdrehung der Molekülreihen mit zunehmendem Abstand von der Achse des Fadens regel-

Fig. 326.

Fig. 327.

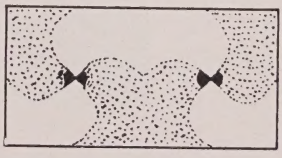


Fig. 328.

mässig zunimmt. In diesem Fall sind sowohl die weissen und gelben Sektoren, wie auch die schwarzen Kreuze entsprechend spiralig verdreht, wie die Figuren 326 und 327, erstere für parallele, letztere für unter 45° verdrehte

Nikols für einen bestimmten Fall zeigen. Die Verdrehung bei einem Kern-Konvergenzpunktpaar muss wohl der Fig. 328 entsprechen, doch lässt sich dies schwer feststellen. Jedenfalls ist die Verdrehung bei Konvergenzpunkten die entgegengesetzte wie bei Kernpunkten. Ein solches Punktpaar besteht häufig aus den in der freien Oberfläche gelegenen Enden eines gebogenen behoften Fadens, wie ihn Fig. 252 darstellt. Da die molekulare Richtkraft spontane Homöotropie hervorzurufen trachtet, wie schon oben S. 388 erwähnt, ist das Gebilde nicht stabil, Kern- und Konvergenzpunkt nähern sich unter Verkürzung des Fadens immer mehr, bis sie plötzlich samt den Sektoren verschwinden, indem sie sich vereinigen, während der Faden seinen Inhalt an Mutterlauge, falls er solche enthält, an die angrenzende Schicht abgibt.

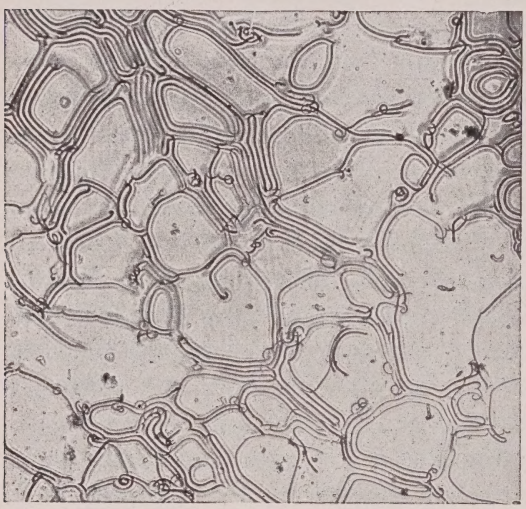


Fig. 329.

Bei Mischungen von Paraazoxyphenetol oder -anisol mit Olivenöl und etwas mehr Kolophonium haben die Fäden nicht wie bei wenig Kolophonium (Fig. 330) das Bestreben sich senkrecht zum Glase zu stellen, sondern nehmen mannigfache Formen an, wie Fig. 329 zeigt.

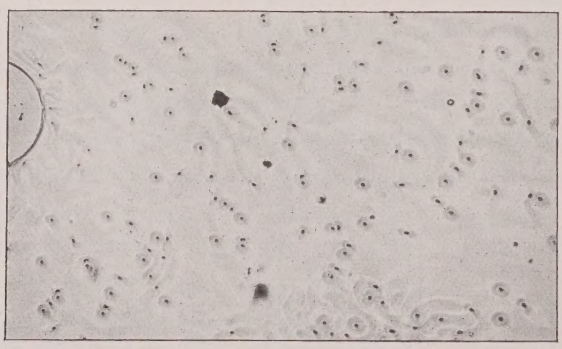


Fig. 330.

Bei Dehnung behofter Fäden, sowie auch beim Zusammenfliessen solcher können eingeschnürte Stossstellen wie Figuren 331 und 332 entstehen, was vermutlich darauf beruht, dass an einer solchen Stossstelle die Struktur der beiden Teile eine verschiedene ist, etwa auf der einen Seite entsprechend einem Kernpunkt, auf der anderen Seite entsprechend einem Konvergenz-

punkt. An vertikalen Stossstellen (Fig. 333) sieht man schon bei Verwendung des Polarisators ohne Analysator ein schwarzes Kreuz auftreten, entsprechend den gekreuzten schwarzen Sektorenpaaren jedes einzelnen Fadenendes.

Fig. 331.

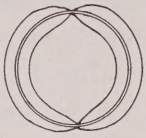


Fig. 332.

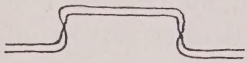


Fig. 333.

Bei Zusatz einer nicht zu geringen Menge Kolophonium erfolgt auch eine Verbiegung der Fäden, so dass sie sich nicht wie bei reinen Präparaten zu kreisförmigen Ringen zusammenschliessen können, sondern nur zu Formen wie Fig. 334 (auch in Fig. 329 zu sehen). Ein solcher Faden zeigt, obschon

Fig. 334.

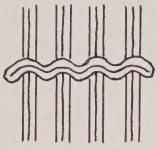


Fig. 335.

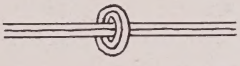


Fig. 336.

umgeben von gleichartiger tropfbar-flüssig-krystallinischer Masse scheinbar eine gewisse Steifigkeit. Parallel nebeneinander verlaufende Fäden fliessen nicht zusammen, sie bewahren überall gleiche Dicke. Ein quer darüber gelegter Faden biegt sich entsprechend aus (Fig. 335); auch kann sich ein Faden in Form eines Ringes um einen anderen herumlegen (Fig. 336)[1]).

Diese Steifigkeit ist nur eine scheinbare. Sie beruht auf Verschiebung der Struktur (z. B. bei Annäherung zweier Fäden), nicht auf Bewegung der Masse. Eingestreute fremde Partikelchen würden ebenso unverändert an ihrer Stelle verbleiben, wie auf Wasser schwimmende Holzstückchen beim Fortschreiten von Wellen, deren eine die andere zu verdrängen scheint, somit ebenfalls scheinbar Steifigkeit besitzt. Sofern wirkliche Massenverschiebung eintritt, beruht sie wohl auf dem Selbstreinigungsvermögen der flüssigen Krystalle, d. h. einer Wirkung der molekularen Richtkraft, welche mit der als Krystallisationskraft bezeichneten Wirkung bei festen Krystallen in Beziehung stehen dürfte.

35. Symmetrische Krystalltropfen mit Zwillingsebene.

Ein in Entstehung begriffenes freischwebendes tropfbar-flüssiges Kryställchen wird wohl im ersten Momente normale Struktur und Form haben wie ein fester Krystall, weil die Aneinanderreihung der Moleküle durch Wirkung

[1]) Vgl. auch mein Buch „Flüssige Krystalle 1904“, Taf. 22.

der molekularen Richtkraft in gleicher Weise wie bei solchen stattfindet. Diese muss aber alsbald durch Wirkung der Oberflächenspannung zerstört werden. Vermutlich bildet sich zunächst halbisotrope Struktur mit doppelt konischer Störung aus, ebenso wie bei schleimig-flüssigen Krystallen[1]); sodann ordnen sich die Molekülachsen an den Enden der Symmetrieachse, des „Fadens", radial, während im übrigen in nächster Nähe des Fadens jede regelmässige Orientierung aufhört, die Masse also isotrop wird (S. 385). Der entstehende Krystalltropfen ist somit aus einem spindelförmigen isotropen Kern und einem halbisotropen Mantel zusammengesetzt. Die strahlige Anordnung der Moleküle des letzteren geht von den „Polen", den Fadenenden aus (Fig. 409). Die beiden Strahlungsgebiete begegnen sich am Äquator. Die Orientierung der Moleküle zu beiden Seiten desselben ist im allgemeinen nicht übereinstimmend. Es tritt deshalb häufig eine scharfe Trennungs- oder Grenzlinie hervor, so dass der Eindruck entsteht, der Tropfen sei durch eine Ebene (Zwillingsebene) senkrecht zur Achse in zwei Hälften geteilt.

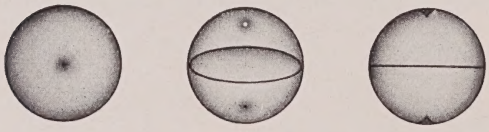


Fig. 337.

In der ersten Hauptlage, d. h. wenn der Faden in der Sehrichtung liegt, ist die Zwillingsebene unsichtbar, der Faden erscheint als „Kernpunkt" (Fig. 337 a). In der zweiten Hauptlage, d. h. wenn der Faden quer zur Sehrichtung liegt, erscheint die Zwillingsebene als gerader Strich (Fig. 337 c), der Faden ist unsichtbar, nur die Enden treten als dunkle oder helle Punkte hervor. In Zwischenlagen bemerkt man sowohl die letzteren, wie auch den Umriss der Zwillingsebene in Form einer Ellipse (Fig. 337 b). Dabei erscheint der eine Pol dunkel, der andere hell infolge der Lichtbrechung, weil sie sich in verschiedener Höhe befinden. Durch Verstellen des Tubus kann man dies ändern. Da der spindelförmige Kern des Tropfens isotrop ist, kann natürlich die Zwillingsebene sich nicht auch durch diesen hindurchziehen, es handelt sich nur um eine Diskontinuität der Struktur in dem halbisotropen Mantel, die sich häufig nur bis zu sehr geringer Tiefe unter der Oberfläche erstreckt oder auch ganz fehlen kann.

In engen rotierenden Kapillaren kann man solche Tropfen schon aus reiner Schmelze von Paraazoxyphenetol erhalten bei feiner Regelung der

[1]) Bei Benutzung einer Linse als Deckglas beobachtete ich an Stellen sehr geringer Dicke bei Verwendung von Paraazoxyphenetol mit einer Spur Kolophonium zuweilen ein lebhaftes Gewimmel feiner Stäbchen, welches stark an die Erscheinungen bei den wirklich stäbchenförmigen flüssigen Krystallen von Paraazoxybenzoesäureäthylester erinnerte, das sich ebenfalls unter einer Linse in einer Zone von bestimmter Dicke am besten beobachten lässt. Es handelte sich aber offenbar nur um Ausziehen von Tröpfchen zu fadenartigen Stäbchen infolge der raschen Bewegungen.

Temperatur vermittelst meines Krystallisationsmikroskops für thermische Analyse[1]). Zusatz von etwas Piperin (oder Azobenzol) erleichtert die Beobachtung wesentlich, doch treten dann bereits geringe Strukturstörungen ein, die sich dadurch offenbaren, dass die Tropfen im polarisierten Licht merklich verschieden aussehen, je nachdem man das Nikolsche Prisma unten oder oben einschaltet.

Der Kernpunkt in erster Hauptlage erscheint dunkel (Fig. 337 a), wenn man die obere, hell (Fig. 337 b), wenn man die untere Seite des Tropfens scharf einstellt. Gleiches gilt von den Endpunkten des Fadens in II. Hauptlage (Fig. 338 a [hell], b [dunkel]).

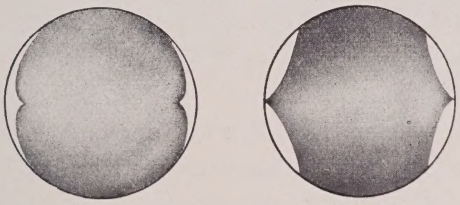


Fig. 338.

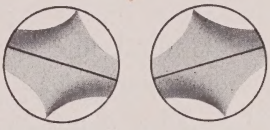


Fig. 339.

Bei Verwendung von Anisaldazin, welches sich aus einer Lösung in geschmolzenem Piperin ausscheidet, kann man die äquatoriale Trennungslinie schon bei Anwendung eines gewöhnlichen Objektträgers und Deckglases bei genügender Dicke der Präparate zwischen gekreuzten Nikols beobachten, da (bei etwas schiefer Lage) die Auslöschungen zu beiden Seiten derselben nicht genau gleichzeitig eintreten, wenn der Objekttisch gedreht wird (Fig. 339 a, b).

Wird der Tropfen verzerrt, so verzerrt sich auch entsprechend die Trennungsebene, sie nimmt aber als bald wieder ihre normale ebene Form an, sobald Ruhe eingetreten ist und der Tropfen wirklich frei schwebt[2]) und nicht abwechselnd nach dem einen oder anderen Rande hin und her schwankt. Fig. 340 a und b zeigen die Lage der Trennungsfläche bei einem durch Einsaugen in eine Kapillare deformierten Tropfen.

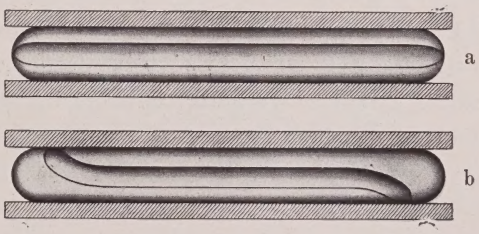


Fig. 340.

Bei einem im Kapillarrotator befindlichen grossen Krystalltropfen von Paraazoxyanisol beobachtete ich beim Drehen der Kapillare im natürlichen

[1]) O. Lehmann, Das Krystallisationsmikroskop, 1910. S. 71.

[2]) Was man leicht daran erkennt, dass er sich bei der Rotation der Kapillare immer in der Achse hält und nicht hin und her schwankt.

Licht die in Fig. 341 a—g dargestellten Änderungen des Aussehens. Zunächst trennte sich der helle Punkt von dem umgebenden Hof und rückte, falls die Drehung im Sinne des Uhrzeigers stattfand, nach oben, indem er sich nach unten hin zuspitzte, gewissermassen als trichterförmige Vertiefung in der Kugel erscheinend, während der Hof, der eben das andere Ende der Symmetrieachse darstellt, ebensoviel nach unten rückte. Kam der helle Punkt schliesslich an den Rand des Tropfens, so verschwand er und wurde ersetzt durch einen dunkeln, nach dem Rande hin zugespitzten Fleck, der ganz

Fig. 341.

genau dem dunkeln Fleck glich, in welchen sich der auf der andern Seite des Durchmessers (der Symmetrieachse) befindliche frühere Kernhof verwandelte. Diese Lage ist die zweite Hauptlage. Wurde die Drehung fortgesetzt, so verwandelte sich der erstere dunkle Fleck, indem er gegen die Mitte hin rückte, in einen dunkeln Hof, aus dem anderen wurde ein heller scheinbar trichterartiger Fleck, der in gleicher Weise dem Zentrum zurückte, bis er schliesslich als runder heller Fleck die Mitte des Hofes einnahm, womit die erste Hauptlage wieder erreicht war.

Während der Tropfen in dieser Lage fast farblos erschien, war er dagegen in zweiter Hauptlage ziemlich dunkelgelb; man kann somit sagen, die Struktur kommt im natürlichen Licht ausser durch das Auftreten der beschriebenen Schlieren auch durch das Auftreten von Dichroismus zur Geltung, derart, dass die Tropfen, in der Richtung der Symmetrieachse gesehen, fast farblos erscheinen, quer dazu dagegen gelb. In den Zwischenstellungen ist natürlich das zwischen Kernpunkt und Hof liegende Feld gelb. Es verbreitert sich immer mehr in dem Masse, als sich diese voneinander entfernen, bis es schliesslich in der zweiten Hauptlage den ganzen Umriss des Tropfens ausfüllt.

Wie zu erwarten, machte sich der Dichroismus stark geltend bei Beobachtung im polarisierten Licht. Befand sich der Polarisator über dem Präparat, also zwischen Tropfen und Beobachter, und zwar so, dass die kurze Nikoldiagonale horizontal gerichtet war, so erschien der Tropfen in der ersten Hauptlage (Fig. 342a) in zwei blassgelbe rechts- und linksliegende und zwei weisse oben und unten befindliche Quadranten geteilt. Drehte man wie oben den Tropfen um eine horizontale Achse, so dass der helle Punkt nach oben rückte, so verwandelten sich die von demselben ausgehenden gelben Quadranten in zwei dunkle nicht bis zum Rande reichende graugelbe Büschel (Fig. 342b), die mit ihm bis zum Rande wanderten (Fig. 342c) und, sobald

sie diesen erreicht hatten (Fig. 342 d), ihr Gegenstück fanden in zwei genau gleichen Büscheln am anderen Ende des Durchmessers, in die sich der während der Drehung unsichtbar gewordene Hof verwandelt hatte. Bei Fortsetzung der Drehung verschwanden die Büschel am oberen Ende, während die am untern sich vergrössernd auf das Zentrum zurückten und sich schliesslich in die gelben Quadranten verwandelten (Fig. 342 e—g). Die dunkeln Büschel zeigten farbige Säume, und zwar waren sie auf der gegen das Zentrum hingerichteten Seite blau, auf der entgegengesetzten rot.

Fig. 342.

War die kurze Nikoldiagonale vertikal gerichtet, so waren die gelben Quadranten in der ersten Hauptlage natürlich vertikal (Fig. 343 a). Beim Drehen verblasste der obere, der untere wurde intensiver (Fig. 343 b). Zwischen hellem Kernpunkt und Hof stellte sich ein intensives gelbes Feld ein, welches nach oben und unten schattiert in der Mitte durch Konvergenz der Strahlen wie gegen eine Brennlinie hin stark erleuchtet war. Von dem Kernpunkt ging ein leierartiges weisses Feld mit rotem Saum nach oben, unter dem Hof entstand ein sichelartiges in der Mitte mit gegen den Hof hin gerichteter Spitze versehenes weisses Feld. Beide Felder verkleinerten sich bei weiterer Drehung (Fig. 343 c) und legten sich schliesslich an den Tropfenrand an, wie die Fig. 343 d zeigt, während gleichzeitig von ihrer Mitte dunkle Büschel gegen die Mitte hin ausgingen. Bei Fortsetzung der Drehung sah man natürlich dieselben Bilder in umgekehrter Reihenfolge aber so, dass oben und unten vertauscht war (Fig. 343 e—g). Denkt man sich die Bilder bei

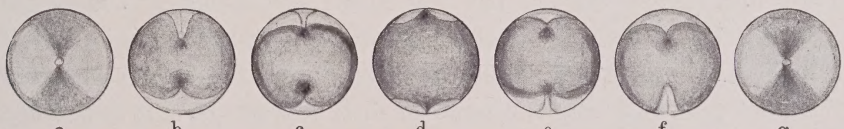


Fig. 343.

horizontaler und vertikaler Stellung der Nikoldiagonale übereinander gedeckt, so erhält man die Figuren, welche das Verhalten des Tropfens bei der Drehung im natürlichen Licht darstellen. Dies muss selbstverständlich der Fall sein, da man sich das gewöhnliche Licht aus zwei rechtwinklig zueinander polarisierten Komponenten zusammengesetzt denken kann.

Wurde der Polarisator statt über dem Präparat unter demselben eingeschaltet, so waren die Erscheinungen im wesentlichen dieselben, doch erschienen nun Kernpunkt und Hof, d. h. die beiden Enden der Symmetrie-

achse, vertauscht. Während bei oben eingeschaltetem Nikol die dunkeln Büschel am oberen Ende der Symmetrieachse auftraten, befanden sie sich nun am anderen Ende, und der Kernpunkt wurde unsichtbar, während im vorigen Fall der Hof verschwand (Fig. 344a). Auch sonst zeigten sich einige kleine Änderungen. So fielen in zweiter Hauptlage die kleinen weissen Felder an den Enden der Symmetrieachse fort, es blieben nur die dunkeln Büschel, der Tropfen erschien also vollständig gelb und so schattiert, als hätte er an den Enden der Symmetrieachse tiefe Eindrücke (Fig. 344b—g). Auch in den Zwischenlagen ergaben sich einige Verschiedenheiten, nämlich in dem

Fig. 344.

an das untere Ende der Symmetrieachse sich anschliessenden Quadranten, Segmente von Farbenringen (Fig. 344b u. f) und am oberen Ende, bei weiter fortgeschrittener Drehung ein dunkles Dreieck (Fig. 344c u. e). Im allgemeinen aber deckten sich die Erscheinungen genau, insbesondere hatten die weissen und gelben Quadranten dieselbe Lage, gleichviel ob man das Nikolsche Prisma über oder unter dem Präparat einschaltete. Eine wesentliche Änderung trat deshalb auch nicht ein, wenn man sowohl über wie unter dem Präparat ein Nikolsches Prisma einschob, d. h. bei Beobachtung mit parallelen Nikols.

Der Umstand, dass man bei oberem Nikol die weissen und gelben Quadranten nur sieht bei Scharfeinstellung der oberen Seite des Nikols, bei unterem nur bei Scharfeinstellung der unteren Seite, beweist, dass die Struktur nicht einfach in radialer Anordnung der Molekülachsen um die Symmetrieachse des Tropfens bestehen kann, wie es auf den ersten Blick der Fall zu sein scheint und wie ich früher angenommen habe. Die Hypothese, dass ein spindelförmiger isotroper Kern von einem halbisotropen Mantel umgeben ist, wie oben (S. 385) dargelegt, scheint allein die Deutung des optischen Verhaltens zu ermöglichen.

Bezüglich des Dichroismus des halbisotropen Mantels geht aus den Versuchen hervor, dass die Richtung der elektrischen Kraft des polarisierten Lichtes (identisch mit der Richtung der kurzen Nikol-Diagonale) bei symmetrischen Krystalltropfen in derselben Ebene wie die Symmetrieachse liegen muss, damit möglichst starke Absorption auftritt, d. h. der Tropfen an der betreffenden Stelle tief gelb erscheint. Zieht man auf der Oberfläche des Tropfens Linien, welche für jede Stelle die Richtung der elektrischen Kraft des Lichtes im Falle stärkster Absorption angeben (die Linien stärkster Absorption), so erhält man ein System von Längekreisen, welche die „Pole“ (die Enden

der Symmetrieachse) miteinander verbinden. (Fig. 345.) Da die Anisotropie der Absorption durch die Anisotropie der Moleküle bedingt sein muss, kann man diese Richtungen auch als „Molekülachsen“ bezeichnen, somit sagen, die Molekülachsen seien auf der Oberfläche des Tropfens ebenso gerichtet wie elektrische Kraftlinien, welche die beiden Pole verbinden und auf der Oberfläche des Tropfens verlaufen[1]). Dieselben gruppieren sich also radial um die Pole (vermutlich sind die Moleküle zur Oberfläche hochkant stehende Blättchen senkrecht zu den scheinbaren Kraftlinien) und die beiden Strahlungsgebiete begegnen sich am Äquator, der eine ausgezeichnete Linie („Trennungslinie“) darstellt, insofern dort die Moleküle im allgemeinen nicht in übereinstimmender Stellung aneinander grenzen (Fig. 339).

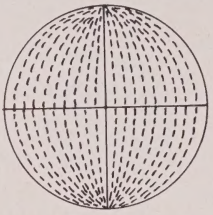


Fig. 345.

Dasselbe ergibt sich aus den bei gekreuzten Nikols zu beobachtenden Erscheinungen. In erster Hauptlage sollte man, wenn die Anordnung der Moleküle einfach eine radiale wäre, ein schwarzes Kreuz sehen wie bei Sphärokrystallen. Tatsächlich sah man auch ein Kreuz, dessen Arme den Nikoldiagonalen parallel waren (Fig. 346a), dasselbe war indes nur sehr blass. Beim Drehen des Analysators wanderte es mit halber Winkelgeschwindigkeit mit, so dass es nach Verdrehung desselben um 90° d. h. bei Parallelstellung des Nikols um 45° verdreht erschien. Drehte man den Tropfen um die horizontale Achse, so verbreiterte sich der horizontale Balken des Kreuzes; der untere wurde, falls die untere Nikoldiagonale vertikal stand, zu einem dunklen Büschelpaar, der obere verschwand und machte einer Farbenerscheinung Platz, die aus voneinander abgebogenen Farbenstreifen bestand, wie sie Fig. 346b andeutet. Bei Fortsetzung der Drehung verschwand diese Farbenerscheinung wieder, und der Tropfen erschien nun fast ganz dunkel, indem der horizontale Balken des Kreuzes fast die ganze Fläche einnahm, während der vertikale auf zwei dunkle Büschel an den Enden der Symmetrieachse zusammenschrumpfte (Fig. 346c). Wurden beide Nikols um 90° gedreht, so war die Erscheinung in mittlerer Stellung die in Fig. 347 (Photographie) dargestellte.

a b c

Fig. 346.

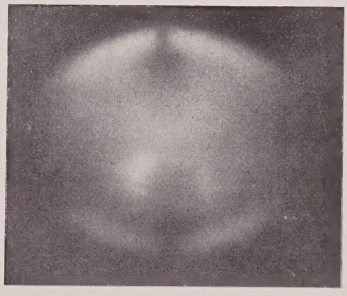


Fig. 347.

Meine frühere Vermutung, an der Trennungslinie (Fig. 345) befänden sich die Moleküle in Zwillingsstellung, der Äquator sei die Randlinie einer

[1]) O. Lehmann, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. Taf. 6. Fig. 50—55.

den ganzen Tropfen durchdringenden „Zwillingsebene“, wurden die neueren Ergebnisse nicht bestätigt. Diese lassen mit Sicherheit nur die Trennungslinie an der Oberfläche erkennen, und zwar deutlich nur dann, wenn die Struktur des Tropfens durch Beimischungen verdreht ist (S. 410).

Tritt infolge des oben S. 344 erwähnten inneren Schmelzens ein Tropfen isotroper Schmelze in der Mitte des Krystalltropfens auf, so zeigt sich auch an diesem die Trennungslinie (Fig. 348), was die Vorstellung, es handle sich um eine durchgehende Ebene, verstärkte.

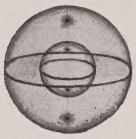


Fig. 348.

Ob die Lagerung der Moleküle zu beiden Seiten der Zwillingsfläche dieselbe ist wie bei den schleimig-flüssigen Krystallen, d. h. ob Hemimorphie die Ursache der Zwillingsbildung ist, hat sich bis jetzt noch nicht entscheiden lassen. Nimmt man an, die Substanz sei nicht ein-, sondern zweiachsig und in der Trennungsfläche sei die Struktur keine halbisotrope, so wäre mit den optischen Erscheinungen auch die in Fig. 349 dargestellte Molekularanordnung verträglich, wobei die voll ausgezogenen Parallelogramme die Moleküle auf der einen, die punktierten die auf der anderen Seite bedeuten, sofern die Auslöschrichtungen, von welchen eine parallel der kurzen Kante anzunehmen ist, sich decken (Fig. 350). Das Zusammenfallen gleich gefärbter Felder (infolge des Dichroismus) wird durch die Figuren 351 und 352 veranschaulicht[1]). Man müsste also annehmen, dass ebenso wie nach innen

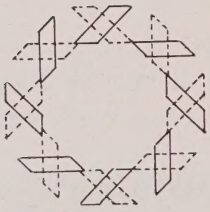


Fig. 349.

Fig. 350.

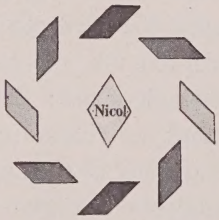


Fig. 351.

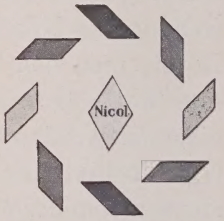


Fig. 352.

die halbisotrope Struktur allmählich in die ganz isotrope übergeht, d. h. die Parallelrichtung der Hauptachsen der Moleküle sich allmählich verliert, ebenso gegen die Trennungsfläche hin die halbisotrope in völlig anisotrope allmählich übergeht, d. h. solche, bei welcher alle einander entsprechenden Achsen der Moleküle parallel sind (ohne dass sich aber letztere in den Ecken eines Raumgitters befinden), und dass die Struktur zu beiden Seiten der Trennungslinie nicht dieselbe sei.

Dass der die Pole verbindende Faden nicht sichtbar ist, kann darin begründet sein, dass die infolge des schwächer brechenden spindelförmigen

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **35**. 193. 1911; Phys. Zeitschr. **12**. 540. 1911; Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22; Ann. d. Phys. **39**. 80. 1912; **48**. 765. 1915.

isotropen Kerns der einer Zerstreuungslinse gleichkommenden Lichtbrechung das Zustandekommen eines Bildes unmöglich macht, aber auch darin, dass sich die Struktur des Fadens überhaupt nicht von der seiner isotropen Umgebung unterscheidet, deren Brechungsindex gerade eben gleich dem kleineren Brechungsindex des umgebenden halbisotropen Mantels anzunehmen ist.

Bei intensiver seitlicher Beleuchtung in dunklem Gesichtsfeld zeigen die Tropfen das Tyndall-Phänomen, d. h. sie erscheinen erleuchtet, wie wenn sie trübe Flüssigkeiten wären[1]). Dies erklärt sich wohl zum Teil durch die stark von der Parallelität abhängige Lagerung der Moleküle, teilweise vielleicht auch zum Teil durch eine eigentümliche rauhe Beschaffenheit der Oberfläche, welche bei starker Vergrösserung und geeigneter Beleuchtung in lebhafter Bewegung begriffen zu sein scheint, ähnlich der Brownschen Molekularbewegung. Fortwährend entstehen allenthalben winzige durch das Mikroskop nicht mehr erkennbare Ätzfiguren, die eben so rasch wieder verschwinden. Da infolge der ausserordentlich starken Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur die Tropfen gegen Temperaturschwankungen ungemein empfindlich sind, ist der Grund wohl der gleiche wie bei der Brownschen Wimmelbewegung, insofern da, wo Moleküle von grosser Geschwindigkeit also hoher Temperatur auftreffen, Anätzung erfolgt, an anderen Stellen umgekehrt Wachstum, weil dort die Geschwindigkeit der Moleküle einer niedrigeren Temperatur entspricht[2]).

Eine Säule von flüssig-krystallinischem Paraazoxyphenetol mit Zusatz von Piperin in einer sehr engen Kapillare kann auf grosse Strecken homogene Beschaffenheit zeigen, erscheint aber streckenweise durch Einschnitte quer zur Achse unterbrochen, die Spurlinien mit Fäden entsprechen, wie man aus den auftretenden farbigen Interferenzstreifen schliessen kann[3]).

36. Krystalltropfen mit schwacher Verdrehung.

Wird Paraazoxyphenetol in Piperin gelöst, welchem eine Spur Kolophonium zugesetzt ist, so tritt Krümmung der Symmetrieachse ein, wie man insbesondere bei Beobachtung grosser Krystalltropfen in dem durch Ölbad auf konstanter Temperatur gehaltenen Kapillarrotator erkennen kann[4]). Die Figuren 353a—d zeigen Übergänge von der I. zur II. Hauptlage.

Bei stärkerer Verkrümmung ist wohl noch möglich, eine Art erster Hauptlage aufzufinden, bei der das obere und das untere Ende der Symmetrieachse

---

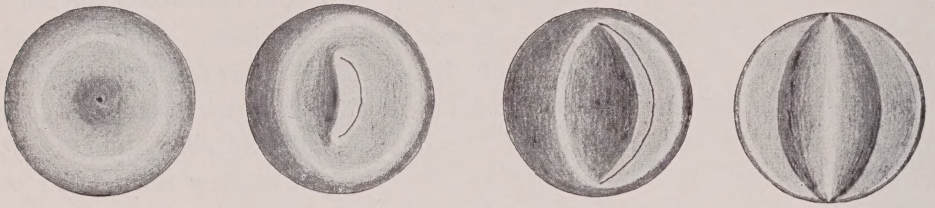
[1]) P. P. v. Weimarn, Kolloidzeitschr. **4**. 59. 1909; Kolloidch. Beiheft **1**. 367 Anm. 2. 1910; F. Stumpf, Phys. Zeitschr. **11**. 784. 1910; G. Wulff, Ann. d. Phys. **35**. 182. 1911; Försterling, Gött. Nachr. 1. Juli 1911; H. Deischa, Zeitschr. f. Krystallogr. **50**. 24. 1911; dagegen D. Vorländer, Zeitschr. f. phys. Chem. **85**. 701. 1913.

[2]) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911. 242 Anm. 2; S. 378 Anm. 3.

[3]) Derselbe, Ann. d. Phys. **52**. 759. Fig. 70—73. 1917.

[4]) Derselbe, Phys. Zeitschr. **12**. 540. 1911; Ann. d. Phys. **35**. 193. 1911. Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22.

genau übereinander liegen, dann erscheint diese aber gewöhnlich nicht mehr zum Punkt verkürzt (Fig. 353a), sondern als exzentrisch gelegener Ring im Tropfen. Liegen die Enden nicht übereinander, so erscheint die Achse als ein schief im Tropfen liegendes U. Fixiert man das eine Ende des Bogens, so ist das andere unscharf. Neu ist auch, dass der Tropfen in der Mitte gewissermassen vertieft erscheint, wie wenn das Mittelfeld von einem dicken Wulst umgeben wäre, dessen oberer Rand (offenbar infolge der Brechung der



a b c d

Fig. 353.

Strahlen, die dort wie in einer Brennlinie zusammentreffen) hell erscheint. Bei den Figuren 353b und 353c ist die Krümmung der Achse deutlich zu sehen. Das spindelförmige isotrope Gebiet, welches von dem halbisotropen Mantel eingeschlossen wird, scheint geringere Dicke als bei symmetrischen Tropfen zu haben, die Krümmung der die Lichtbrechung bedingenden Konkavlinsen am unteren und oberen Ende somit stärker zu sein (Fig. 353d).

Das obere Ende der Symmetrieachse kann bei Tropfen in I. Hauptlage in die helle Zone hineindringen und dieselbe gewissermassen zur Seite drängen.

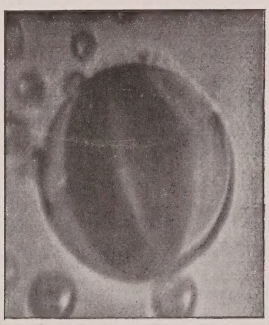


Fig. 354.

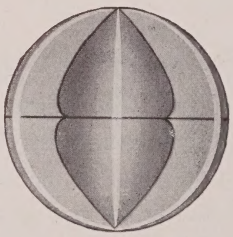


Fig. 355.

Die Farbe der Tropfen ist fast weiss. In der zweiten Hauptlage erscheinen die Tropfen gelb und wie von einer dicken Spindel erfüllt, die fast das ganze Innere ausfüllt (Fig. 353d u. 354) und zuweilen in der Mitte, wo sie von der hypothetischen hier schräg liegenden Zwillingsebene durchschnitten wird, eine Einschnürung hat (Fig. 355).

Letztere tritt besonders deutlich hervor im polarisierten Licht, wenn die kurze Diagonale des oben eingeschalteten Nikols senkrecht zur Spindelachse

steht. Der Tropfen erscheint in diesem Fall intensiv gelb bis auf die kleinen weissen Felder an den Enden der Symmetrieachse. Beim Drehen des Nikols um 90° verschwindet die Spindel, und der Tropfen erscheint fast ganz weiss, d. h. farblos durchsichtig.

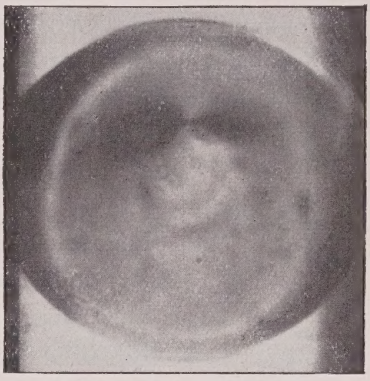


Fig. 356.

In der ersten Hauptlage sieht man bei oben eingeschaltetem Nikol vom oberen Ende der Symmetrieachse ausgehend ein weisses und ein gelbes Quadrantenpaar (Fig. 356), und zwar liegt letzteres wie bei Fig. 357a vertikal, wenn die kurze Nikoldiagonale horizontal steht. Bei unten eingeschaltetem Nikol sieht man unter gleichen Umständen die Quadranten in gleicher Lage am unteren Ende der Symmetrieachse (Fig. 357b), also bei vertikaler Stellung der kurzen Diagonale in horizontaler Lage. Wird gleichzeitig oben und unten ein Nikol eingeschaltet, und ist die kurze Diagonale des unteren gegen die des oberen um 90° gedreht, so gilt dies auch von den Quadrantenpaaren. Zwischen derart gekreuzten Nikols ist somit der Anblick des Tropfens der in Fig. 357c dargestellte. Gewöhnlich sieht man daneben auch einen Teil des Randes der Trennungsebene, da sie schief zur Symmetrieachse steht, und diese überdies gekrümmt ist.

a b c

Fig. 357.

Noch stärker wird die Krümmung der Symmetrieachse, wenn man ausser Olivenöl noch Paraazoxyzimtsäureäthylester zusetzt. Die scheinbare Spindel

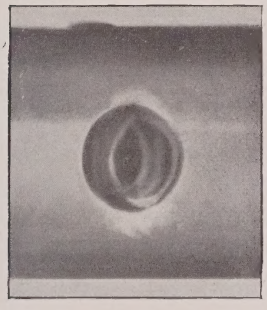


Fig. 358.

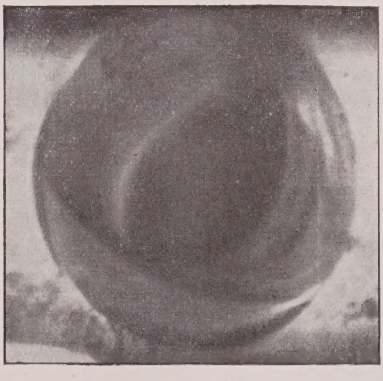


Fig. 359.

in der zweiten Hauptlage zieht sich zusammen und erscheint intensiv gelb, in polarisiertem Licht, wenn die kurze Nikoldiagonale senkrecht zu ihrer

Achse gerichtet ist. Auch die Äquatorebene tritt besonders intensiv hervor. Dreht man den Tropfen in eine Stellung zwischen erster und zweiter Hauptlage, so krümmt sich die Spindel und rückt nach einer Seite, nämlich auf die konkave Seite der gekrümmten Symmetrieachse (Fig. 353 b, c u. 358). Wird ein Nikol eingeschaltet, so erscheinen die gelben und weissen Quadranten an dem auf der Seite des Nikols befindlichen Ende der Symmetrieachse, natürlich der Krümmung der Spindel entsprechend stark verzerrt. An der Äquatorebene kann eine Störung auftreten derart, dass dort ein gelbes Feld aufhört und an ein weisses angrenzt (Fig. 359).

Während ohne solchen Zusatz die Quadrantenpaare in I. Hauptlage gemäss Fig. 342 symmetrisch zu den Nikoldiagonalen lagen, ist dies jetzt nicht mehr der Fall (Fig. 360) und die Verdrehung (bei Einschaltung des Nikols unter dem Präparat entgegen dem Uhrzeiger, darüber im Sinne des Uhrzeigers) wächst mit der Dicke des Tropfens (wie der Versuch mit linsenförmigem Deckglas beweist) und (soweit überhaupt die Struktur des Tropfens noch annähernd erhalten bleibt), mit der Menge des Kolophoniums. Die Drehungswinkel (bei Fig. 360 45°) sind bei Vertauschung der unteren Lage des Nikols mit der oberen nicht immer gleich, wie man erwarten sollte, was wohl darauf beruht, dass je nachdem die Tropfen mit mehr oder weniger grossem Druck dem Glase aufliegen, die durch die Zwillingsebene getrennten beiden Hälften nicht gleiche Dicke haben, eventuell die eine ganz fehlt.

Fig. 360.

Bringt man die Tropfen in einer Kapillare von 0,04 bis 0,1 mm lichter Weite zur Ausscheidung, so nehmen sie natürlich, wenn der Tropfendurchmesser den der Kapillare übersteigen würde, Zylinderform an. Die Struktur bleibt aber im wesentlichen dieselbe.

Bei Tropfen in I. Hauptlage, d. h. solchen, bei welchen der Faden annähernd in der Sehrichtung liegt, zieht sich der Faden gewöhnlich schräg zur Rohrachse vom oberen nach dem unteren Pol[1]), und man sieht naturgemäss wie bei den Fig. 357 a—c nur am einen oder anderen Ende Sektoren, je nachdem das Nikolsche Prisma unten oder oben eingeschaltet wird. Zwischen gekreuzten Nikols erscheinen die Sektoren an beiden Enden in paralleler Stellung, was auf eine Verdrehung von ca. 90° schliessen lässt.

Wurde Paraazoxyphenetol in Olivenöl mit schwachem Zusatz an Kolophonium in steigendem Masse verwendet, so wurde, da Kolophonium die entgegengesetzte Drehung wie Olivenöl hervorbringt, bei bestimmter Konzentration gerade Kompensation der Verdrehungen erzielt, so dass die Tropfen annähernd denjenigen von reinem Paraazoxyphenetol gleich wurden, somit der

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. 742. Fig. 8 a—c. 1917.

Anblick derselbe war, ob das Nikolsche Prisma unten oder oben eingeschaltet wurde.

Bei Zusatz von mehr Kolophonium begibt sich der Faden von selbst an die Oberfläche und verschwindet in seinem mittleren Teil, während die Enden als halbe Fäden bestehen bleiben und unter Schiefstellung einander näherrücken [1]). Die Trennungsebene stellt sich zunächst schief gemäss Fig. 361 c und verdreht sich sodann windschief, wie aus Fig. 361 d zu ersehen ist (die punktierte Linie ist jeweils auf der Unterseite zu denken). Vertauscht man Kolophonium mit Cholesterylbenzoat, so wird die Verdrehung die entgegengesetzte, entsprechend den Fig. 361 a u. b [2]). Setzt man äquivalente Mengen von Kolophonium und Cholesterylbenzoat zu, so heben sich die Verdrehungen auf, es entstehen Tropfen, welche zwischen gekreuzten Nikols symmetrische Auslöschung zeigen, d. h. schwarze Streifen, bei Durchsicht in der Richtung des Fadens schwarze Kreuze, selbst bei beträchtlicher Dicke. Selbst aus einem Gemisch von Cholesterylbenzoat und Kolophonium (oder Abietinsäure) allein können Tropfen ohne (erhebliche) Verdrehung erhalten werden.

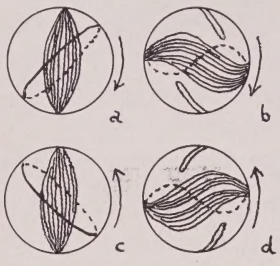


Fig. 361.

Aus dem durch den Dichroismus bedingten Auftreten weisser und gelber Felder im polarisierten Licht ist zu schliessen, dass der Verlauf der Richtungen stärkster Absorption bei den verdrehten Tropfen der in Fig. 362—365 dargestellte ist, wobei die Fig. 362 und 363 die Ansicht von oben bedeuten, die

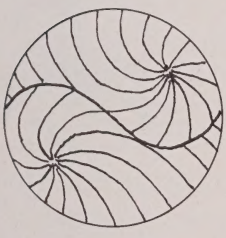


Fig. 362.

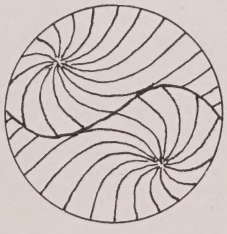


Fig. 363.

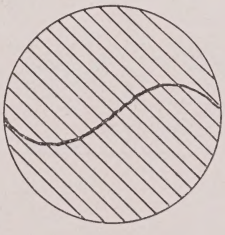


Fig. 364.

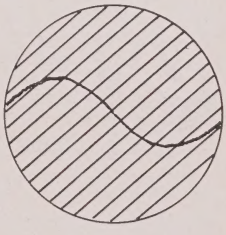


Fig. 365.

Fig. 364 und 365 die Struktur der unteren Seite (durch den Tropfen hindurch gesehen). Steht bei den Tropfen Fig. 361 a u. 361 c die kurze Diagonale des Nikols annähernd senkrecht zum Faden, so erscheint die Spindelschliere gelb und dunkel schattiert, während dies bei symmetrischen Tropfen dann der

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. 476. Fig. 98 u. 99. 1917.

[2]) Bei genügender Verstärkung des Zusatzes wird in beiden Fällen schliesslich die Trennungslinie der Brennlinie der spindelförmigen Schliere annähernd parallel, ohne aber ganz damit zusammenzufallen.

Fall ist, wenn die kurze Nikoldiagonale dem Faden parallel läuft. Zylindrische Tropfen bieten im natürlichen Licht den Anblick von Fig. 366 und 367, wobei die S-förmige Doppellinie in der Mitte eine durch Lichtbrechung hervorgerufene Brennlinie ist, und die parallellaufende Schraffierung graue Schattierung bedeutet. Die Trennungslinie, welche in den Fig. 361a—d noch wesentlich verschieden von der ungefähr mit der Achse der Spindelschliere zusammenfallenden Brennlinie ist, ist bei den Tropfen Fig. 366 und 367 nahezu mit letzterer gleichlaufend[1]).

Fig. 366.

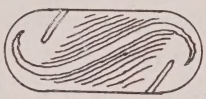


Fig. 367.

Von ganz besonderem Interesse ist das Zusammenfliessen einer Reihe hintereinander befindlicher gleichbeschaffener Tropfen (wie Fig. 366 oder 367), welches mit sinkender Temperatur wegen deren Vergrösserung ganz von selbst eintritt. Hierdurch entstehen nämlich beliebig lange Flüssigkeitssäulen von sehr regelmässiger Struktur, wie sie die Figuren 368 und 369 bei Anwendung von natürlichem Licht zeigen, und zwar Fig. 368 für Zusatz von Cholesterylbenzoat, Fig. 369 für Zusatz von Abietinsäure. Der Anblick solcher verdrehter leicht beweglicher Flüssigkeitssäulen im polarisierten Licht ist überraschend und bietet eines der interessantesten Demonstrationsobjekte[2]).

Fig. 368.

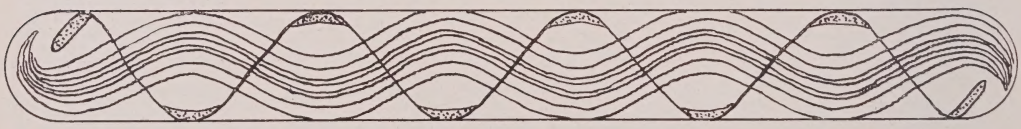


Fig. 369.

Wie man sieht, läuft der Mantelfläche des Zylinders eine scharfe doppelgängige Spirale entlang, welche nichts anderes ist als der Rand der mehrfach windschief verdrehten Trennungsfläche, welcher sich aus den Trennungslinien der einzelnen Tropfen beim Zusammenfliessen gebildet hat. Die eine der beiden Spiralen endigt scheinbar in den schief gezogenen Polen und stellt gewissermassen einen spindelförmigen Faden dar, dessen Querschnitt an den Umkehrpunkten der Windungen jeweils als eigen-

[1]) Über den Anblick solcher Tropfen im polarisierten Licht siehe O. Lehmann, Ann. d. Phys. **52**. 743. Fig. 12. 1917.

[2]) Vgl. a. a. O. Fig. 16—23.

artiger Fleck sichtbar wird, der sich optisch ähnlich verhält wie die genannten Pole. Dreht man die Kapillare um ihre Achse, so wandern die Windungen und mit ihnen die Flecke entsprechend dem Windungssinn und der Drehrichtung der Kapillaren stetig vorwärts oder rückwärts, der Faden ist also um den Zylinder herumgewickelt. Die Trennungslinie ist aber, wie sich namentlich an den Enden zeigt, nicht genau mit dem Faden gleichlaufend.

Im natürlichem Licht kommen diese Spiralen nicht deutlich zum Ausdruck, sondern im wesentlichen nur die ebenfalls wellenförmig (aber mit geringerer Amplitüde) gebogene Brennlinie, deren Windungen sich beim Drehen der Kapillare in gleicher Weise stetig verschieben. An Stelle der S-förmig gebogenen Spindelschliere der einfachen Krystalltropfen tritt also hier diese Spiralschliere und an Stelle der scheinbaren Sägeschnitte (Fig. 361) die Flecke, welche dem spiralig gewundenen Faden entsprechen und scheinbar Rippen auf der Innenseite des halbisotropen Mantels bilden, welche die spiralige Form des behoften Fadens bedingen.

Aus dem Verhalten im polarisierten Lichte geht hervor, dass der Verlauf der Richtungen stärkster Absorption oder der optischen Achsen in der halbisotropen Mantelschicht der in Fig. 370 und 371 dargestellte ist, wobei

Fig. 370.

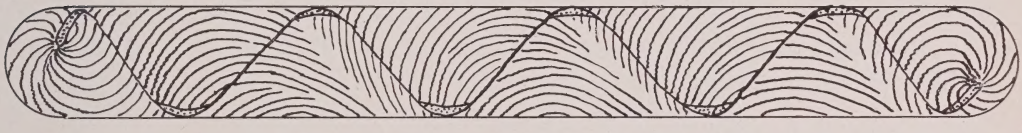


Fig. 371.

Fig. 370 die Struktur der Oberseite darstellt, Fig. 371 die der Unterseite, und zwar durch die Oberseite (d. h. durch die Säule krystallinischer Flüssigkeit hindurch gesehen). Die Struktur der Enden von Fig. 370 entspricht der Fig. 363 S. 421. Trägt man die beiden Zeichnungen auf einen Zylinder mit gerundeten Enden auf, so ergänzen sie sich, indem die Linien der einen in den der andern ihre Fortsetzung haben. Zuweilen entstehen solche Flüssigkeitssäulen mit Spiralstruktur auch aus einer homogenen Säule krystallinischer Flüssigkeit, wenn das Temperaturgefälle zwischen Unter- und Oberseite verstärkt wird.

Ähnlich wie bei homogenen Säulen von reinem Paraazoxyphenetol Unstetigkeiten der Struktur in Form von Spurlinien auftreten können, die gewissermassen wie a. a. O. S. 758 beschrieben als Einschnitte erscheinen, ist dies

auch bei den spiral verdrehten Säulen der Fall, doch verlaufen hier die scheinbaren Einschnitte schief. Beispielsweise zeigt dies Fig. 372 für Zumischung von Cholesterylbenzoat. Die Beobachtung im polarisierten Lichte ergab, dass die scheinbaren Einschnitte Fäden sind, und zwar das Ende des oberen Einschnitts ein Kernpunkt auf der Unterseite, dass des unteren ein Kernpunkt auf der Oberseite. Nach Drehung der Kapillare um ihre Achse um 180° war der Anblick der von Fig. 373. Dabei war das Ende des oberen Einschnitts ein Kernpunkt auf der Oberseite, das des unteren ein Konvergenzpunkt auf der Unterseite. Durch Zusammenfliessen einer Serie von Tropfen bildeten sich häufig längere Säulen mit zahlreichen annähernd gleich weit voneinander

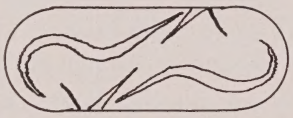


Fig. 372.

Fig. 373.

abstehenden Störungen dieser Art, wie Fig. 374 für natürliches Licht zeigt. Anscheinend bilden sich solche Störungen dann, wenn Tropfen nicht in übereinstimmender Stellung, sondern um 90° gegeneinander verdreht zusammenfliessen.

Bei säulenförmigen Tropfen in Kapillarröhren zeigen sich auch ähnliche sich scheinbar kreuzende Trennungslinien (die eine oben, die andere unten), wie sie auf S. 369 für reines Paraazoxyphenetol beschrieben wurden. Sie bilden in Wirklichkeit eine doppelgängige Spirale auf der Mantelfläche des Zylinders, wie man beim Drehen desselben um die Achse erkennt, wobei sie wandern, wie die Windungen einer Schraube.

Bei einem Präparat, welches Cholesterin und Kolophonium als Beimischung enthielt und sich offenbar allmählich chemisch veränderte, beobachtete ich im

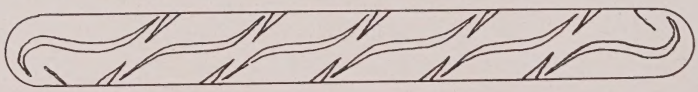


Fig. 374.

polarisierten Licht eine sehr feine Schraffierung unter etwa 45°, auf der unteren Seite entgegengesetzt wie auf der oberen, die einer sehr vielgängigen Spirale entsprach, da sie sich beim Rotieren der Kapillare um ihre Achse nicht änderte (a. a. O. S. 756).

Sie bestand jedenfalls aus Trennungslinien, die deshalb deutlich hervortreten, weil die Struktur zu beiden Seiten nicht ganz dieselbe ist[1]). Bei den oben S. 422 besprochenen zylindrischen Tropfen sieht man dies sehr deutlich, wenn man durch eine geringe Drehung der Kapillare um ihre Achse die Struktur etwas stört, wie z. B. Fig. 60 a. a. O. S. 757 zeigt. Die Trennungs-

[1]) O. Lehmann, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. Taf. 8. Fig. 74.

linie scheidet hier bei Anwendung von polarisiertem Licht eine stark schattierte gelb erscheinende Hälfte von einer blass schattierten weissen.

Zuweilen zieht sich bei einfachen Krystalltropfen die Trennungslinie zu einem Ring zusammen, welcher den einen Kernpunkt umgibt, nimmt aber alsbald wieder die normale Lage an[1]). Bei zylindrischen Tropfen zeigt sich ähnliches insofern, allerdings nur selten, Trennungslinien auftreten, die ringförmig um den Zylinder sich schliessen (a. a. O. Fig. 62).

37. Dünn gepresste Mischkrystalltropfen, gestörte Schichten.

Krystalltropfen von Paraazoxyphenetol, welche sich aus einer Lösung in Olivenöl mit Zusatz einer Spur von Kolophonium in dem engen Raum zwischen Objektträger und dicht aufliegendem Deckglas ausscheiden, nehmen, wenn die Schichtdicke nicht abnorm dünn ist, ebenso wie Krystalltropfen, die sich vermöge ihrer Schwere auf den Objektträger gesenkt haben, aber oben frei sind, in der Regel die als erste Hauptlage bezeichnete Struktur an. Fig. 375 gibt eine Photographie eines derartigen Präparates bei Anwendung von Sonnenlicht, wobei die Kernpunkte besonders deutlich hervortreten. Im polarisierten Licht zeigen die Tropfen wegen des Dichroismus weisse und gelbe

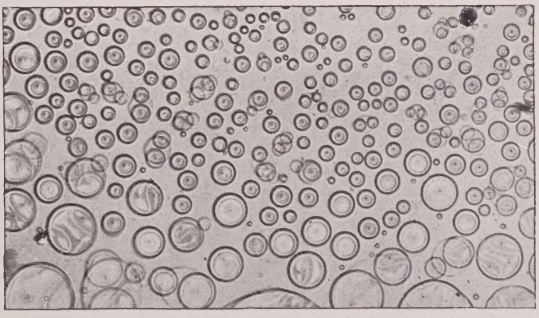


Fig. 375.

Quadranten, welch letztere in der Photographie als graue Felder erscheinen, wie aus Fig. 376 und 377 zu ersehen. Fig. 378 stellt solche (dickere) Tropfen zwischen gekreuzten Nikols dar, wobei sie ein dunkles Kreuz zeigen.

Schenk[2]) bemerkte, dass die Tropfen, wenn man sie aus der I. Hauptlage herauszubringen sucht, von selbst wieder in diese zurückkehren, so dass dieselbe eine Art Gleichgewichtsstellung darstellt[3]). Es handelt sich aber nicht um eine Gleichgewichtslage der Masse des Tropfens, sondern seiner Struktur. Die Struktur kann sich ändern ohne dass sich die Masse bewegt.

---

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. 757. 1917.

[2]) R. Schenck, Krystall. Flüssigkeiten und flüss. Krystalle 1905.

[3]) Krystalltropfen von Anisaldarin haben meinen Beobachtungen zufolge mehr Neigung die II. Hauptlage oder falls sie unrein sind, eine Zwischenstellung zwischen I. und II. Hauptlage einzunehmen.

Das untere Ende des Fadens verbreitert sich dabei gewissermassen[1]) auf den Rand der Unterfläche und die Zwillingsebene nimmt scheinbar Röhren-

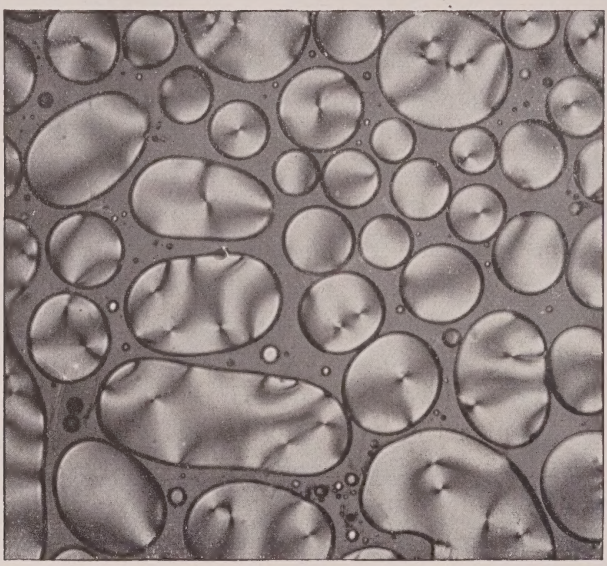


Fig. 376.

form an, wie Fig. 379 a—d andeutet, (richtiger die Trennungslinie wandert nach oben), wenigstens kann man dies daraus schliessen, dass das Aussehen solcher

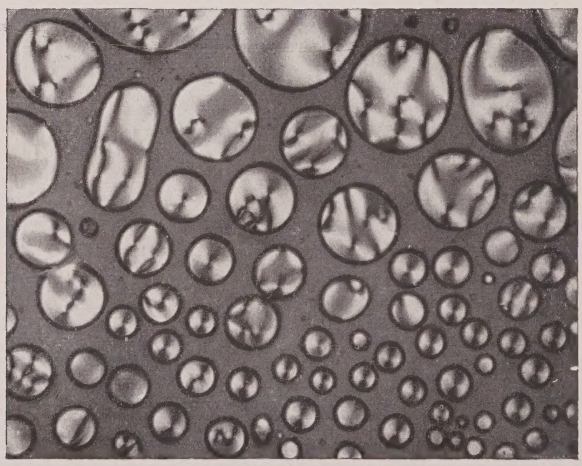


Fig. 377.

gepresster Krystalltropfen ganz ähnlich dem runder Scheibchen halbisotroper schleimig-flüssiger Krystalle mit glatter gestörter Randzone, aber entgegen-

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 48. 766. 1915.

gesetzter konischer Störung in der Mitte ist (Fig. 104). In der Nähe des Randes zeigt sich wie in letzterem Falle eine ringförmige Brennlinie, in der Mitte ein heller Brennpunkt oder bei anderer Tubusstellung ein dunkler Fleck (Kernpunkt), da das Licht von der betreffenden Stelle weggebrochen wird.

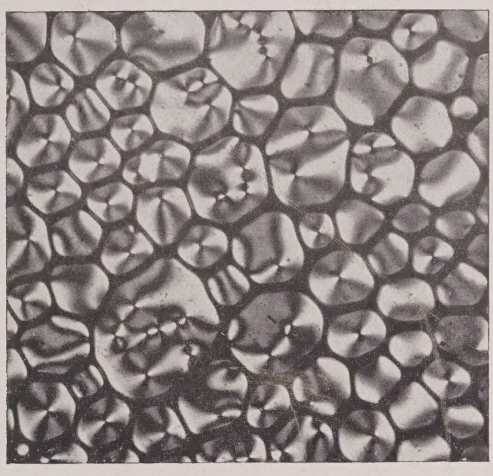


Fig. 378.

Verwendet man sehr dünne Schichten von Lösung, aus welchen sich naturgemäss Tropfen ausscheiden, die sich auch nicht auf der oberen Seite frei ausbilden konnten, sondern (entgegen der Wirkung der Oberflächen-

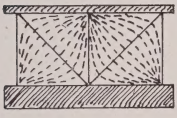


Fig. 379a.

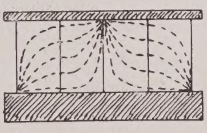


Fig. 379b.

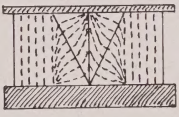


Fig. 379c.

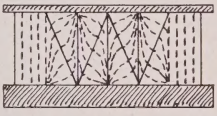


Fig. 379d.

spannung) zwischen Objektträger und Deckglas gepresst sind, so zerteilt sich der Kernfaden in zwei halbe Kernfäden.

Wird die Pressung des Tropfens beseitigt, so vereinigen sich die beiden halben Kernpunkte zu einem ganzen, man erhält einen Tropfen in I Hauptlage, bei welchem der Kernpunkt die Mitte einnimmt. Tropfen mit einem Konvergenzpunkt in der Mitte habe ich nicht beobachtet; diese Molekularanordnung ist also jedenfalls keine stabile, wie man schon daraus schliessen kann, dass bei einem einzelnen Konvergenzpunkt nicht angegeben werden könnte, welche Richtungen die Asymptoten der Hyperbel annehmen müssen.

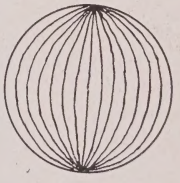


Fig. 380.

Man kann diese Änderung am besten erkennen durch Anwendung eines linsenförmigen oder eines mit der konvexen Seite aufgelegten uhrglasförmigen

Deckglases, da hier die Schichtdicke vom Rande gegen die Mitte stetig abnimmt, die in der Nähe der Mitte auftretenden Krystalltropfen, welche zwischen gekreuzten Nikols Interferenzfarben I 0 zeigen, somit am stärksten gepresst sind. Bei letzteren spannen sich die Molekülreihen ähnlich Kraftlinien zwischen den an gegenüberstehenden Stellen des Randes befindlichen halben Kernpunkten (Fig. 380). Diese beiden Pole sind bei den dünnsten Tropfen immer scheinbar mathematische Punkte, da sich selbst eine Verdrehung der Struktur kaum bemerkbar macht.

Bei einer solchen sehr dünnen kreisförmigen Scheibe flüssig-krystallinischer Masse, welche an isotrope Schmelze oder Lösung grenzt, endigen die zwischen gekreuzten Nikols auftretenden schwarzen Streifen in den halben Kernpunkten am Rande. Im einfachsten Falle sind nur zwei halbe Kernpunkte vorhanden, deren Gleichgewichtsstellung die ist, wenn sie sich diametral gegenüber befinden, wobei dann (da die Verdrehung 0°) sich schwarze Streifen ergeben wie bei Fig. 381a und b, wie ich solche öfters abgebildet habe[1]). Die Figuren 382 bis 384[2]) zeigen Photographien.

a b

Fig. 381.

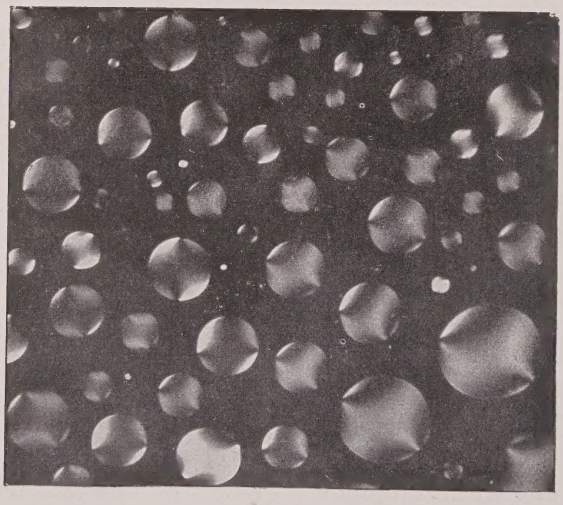


Fig. 382.

Bei dickeren Tropfen muss man sich die Moleküle der Unter- und Oberseite gegeneinander gedreht vorstellen, wie bei nicht gepressten Tropfen in I. Hauptlage.

---

[1]) O. Lehmann, Flüssige Krystalle 1904. S. 66.

[2]) Derselbe, Ann. d. Phys. **39**. 106. Fig. 34. 1912; **48**. 186. Fig. 2. 1915.

Denkt man sich z. B. bei Fig. 380 die Achsen der Moleküle (Richtungen der stärksten Absorption) überall um je 45° nach rechts oder links gedreht,

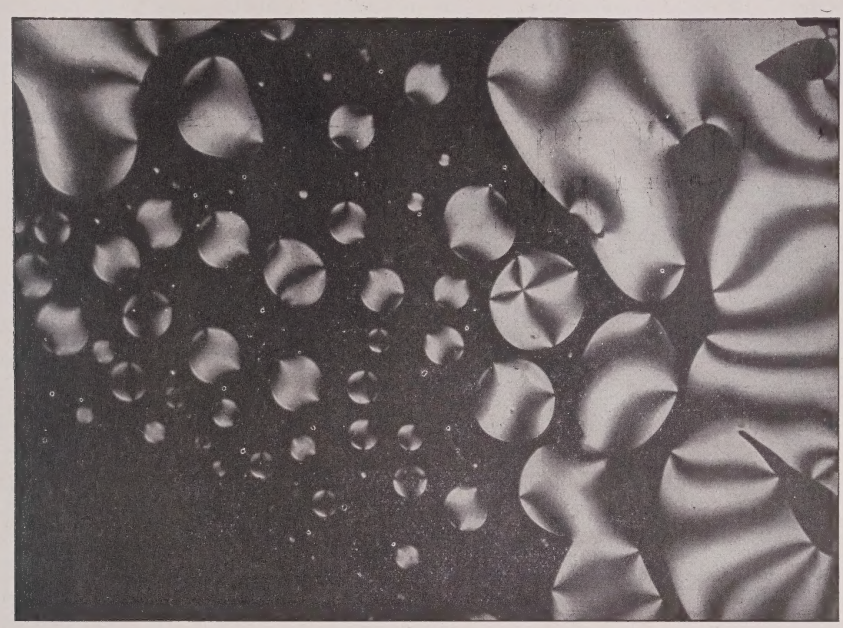


Fig 383.

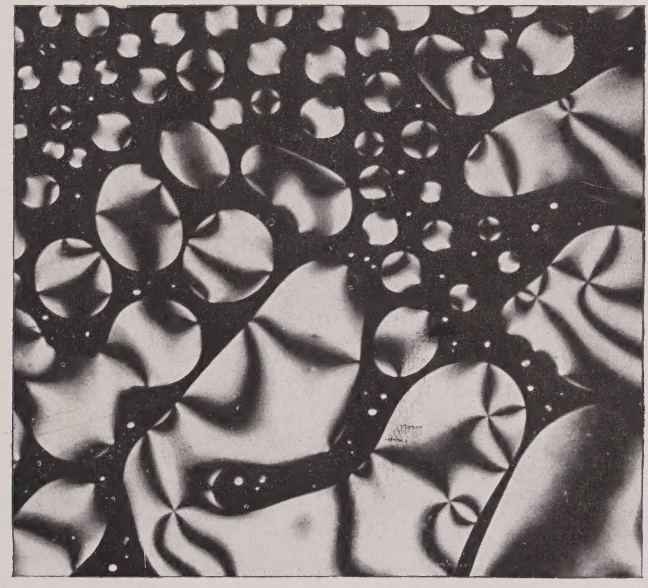


Fig. 384.

so erhält man die Strukturen Fig. 385a und 385b. Im polarisierten Lichte würde die Struktur Fig. 385a zur Entstehung gelber Felder links oben und

rechts unten Anschluss geben; bei Fig. 385b würden diese Felder rechts oben und links unten liegen (vgl. Fig. 386a und b).

Auch durch Beobachtungen bei solchen „gepressten Tropfen", deren Dicke eventuell durch spektralanalytische Bestimmung der durch Interferenz ausgelöschten Farben (Müllersche Streifen) bestimmt werden könnte, liesse

Fig. 385a.

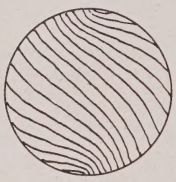
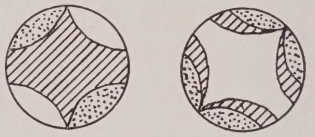


Fig. 385b.



a b

Fig. 386.

sich somit die durch eine bestimmte Beimischung in bestimmter Konzentration hervorgebrachte Drehung pro Einheit der Dicke ermitteln.

Im natürlichen Licht erscheinen die Pole solcher dickeren Tropfen wie schräge Sägeschnitte (Fig. 387, vgl. Fig. 361). Auch macht sich die in der Figur punktiert angedeutete Grenzlinie zwischen den Gebieten der beiden halben Fäden geltend. Je grösser die Dicke des Tropfens, um so länger sind letztere; schliesslich wird aber das Gleichgewicht labil: der eine verlängert sich unter Ergänzung zum ganzen Faden bis zur Mitte, wird zum Glase senkrecht und erscheint nun als Kernpunkt, während der andere verschwindet. Bei solcher Dicke, bei welcher die Verdrehung der oberen Schicht gegen die untere 90° beträgt, erscheinen zwischen gekreuzten Nikols, wenn die Schwingungsebene des Polarisators von rechts nach links gerichtet ist, die gelben Quadranten links oben und rechts unten. Dies gilt auch dann, wenn die Tropfen solche Dicke annehmen, dass ihre Gestalt kugelförmig wird, die Pressung also aufhört.

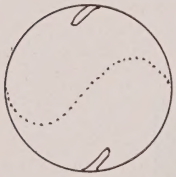


Fig. 387.

Die Verdrehung kann überall gleichmässig sein oder auch, da die Konzentration der fremden Beimischung mit zunehmendem Abstand vom Faden zuweilen abnehmen wird, mit der Entfernung geringer werden. Letzteres äussert sich, wie in Fig. 388 dargestellt ist, durch spiralige Verdrehung der Kreuzarme[1]).

Da die vom Licht durchsetzte Strecke, also die Verdrehung des letzten gegen das erste Molekül, in einem kugeligen Krystalltropfen vom Rande gegen das Zentrum hin wächst, so ändert sich bei kleineren Tropfen auch bei gleichmässiger Beimischung die Form der Quadranten, indem sie eine

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. 677. Fig. 52. 1900; Flüssige Krystalle 1904. Taf. 24, Figuren 2 und 3; Scheinbar lebende Krystalle 1907. S. 37. Fig. 56; Ann. d. Phys. 52. 474. 1917.

spiralige Verdrehung erleiden (Fig. 389a). Die gewöhnlich beobachteten grösseren Tropfen sind zwischen Objektträger und Deckglas gepresst, haben also im wesentlichen konstante Dicke, so dass sich eine derartige spiralige Verdrehung der Quadranten nicht bemerkbar macht (Fig. 389b).

Bei Beobachtung zwischen gekreuzten Nikols, sind die Grenzen der Quadranten durch ein dunkles Kreuz (Fig. 360) angedeutet, so dass bei Anwendung eines linsenförmigen Deckglases alle Tropfen von sehr geringer Dicke eine dunkle ringförmige Zone bilden.

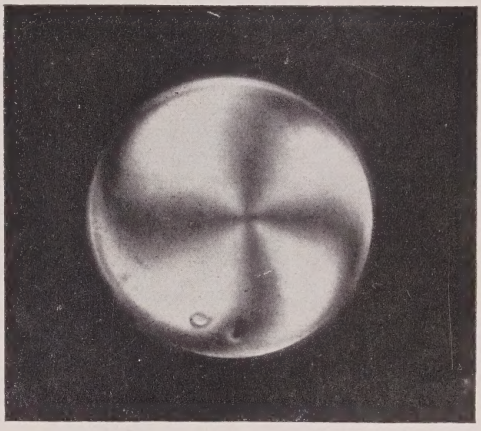


Fig. 388.

Bei grösserer Dicke, speziell bei einer Verdrehung von 90° erscheinen die Tropfen umgekehrt bei parallelen Nikols gleichmässig blassgelb und zeigen ein unter 45° verdrehtes dunkles Kreuz (Fig. 389c), während bei gekreuzten Nikols die nun übereinstimmend liegenden und deshalb stark hervortretenden weissen und gelben Sektoren nur durch ein blasses Kreuz geschieden sind (Fig. 360), so dass die Tropfen eine blasse Zone bilden.

Dreht man Analysator oder Polarisator stetig, so müssen hiernach beständig die blassen und dunkeln Zonen ihre Plätze vertauschen, indem sie sich verengen oder erweitern, wie ich es tatsächlich auch beobachten konnte. (S. 407).

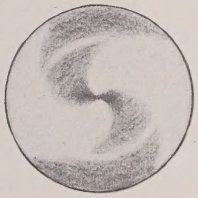


Fig. 389a.

Fig. 389b.

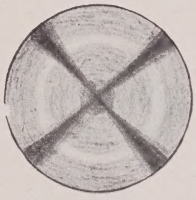


Fig. 389c.

Häufig ist die Adhäsion am Glase störend. Die dünne am Glas haftende Ölschicht vermindert dieselbe und begünstigt die Ausbildung einer regelmässigen Struktur, reicht aber nicht völlig aus. Um Präparate, welche diesen Fehler nicht haben und deshalb (bei passender Dicke) gleichmässige schöne Interferenzfarbe zeigen, zu erhalten, habe ich z. B. folgende Mischung für zweckmässig gefunden: 97 Teile Paraazoxyanisol, 0,77 Teile Azobenzol, 0,77 Teile Olivenöl und 1,55 Teile Kolophonium. Für dickere Krystalltropfen eignet sich Paraazoxyphenetol besser.

Beim Zusammenfliessen von zwei Tropfen sucht die molekulare Richtkraft allmählich einheitliche Struktur herzustellen. Da sich hierbei nur die Moleküle drehen an dem Orte, wo sie sich befinden, tritt keine Strö-

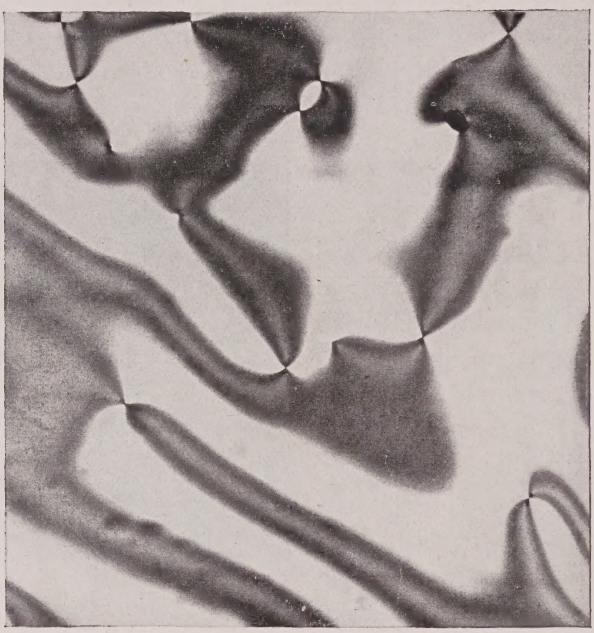


Fig. 390.

mung ein, also keine Erzeugung von Bewegungsenergie. Die Adhäsion am Glase wirkt störend. (Vgl. auch Fig. 379 c u. d, S. 427.)

Durch Zusammenfliessen zahlreicher dünn gepresster Tropfen zu einer zusammenhängenden Schicht entstehen Präparate, die im na-

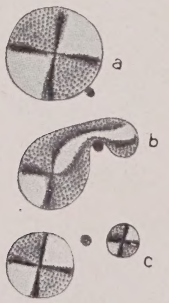


Fig. 391.

Fig. 392.

Fig. 393.

türlichen Licht viele Kernpunkte (mit rundem Hof) und Konvergenzpunkte (mit viereckigem Hof) zeigen (Fig. 330), im polarisierten Licht weisse und gelbe Felder (Figuren 375 und 376), (namentlich Paraazoxyphenetol) und

zwischen gekreuzten Nikols schwarze Kreuze und mannigfaltig gestaltete schwarze Streifen (Fig. 390)[1]), die zum Teil ganzen zum Teil halben Kern- und Konvergenzpunkten entsprechen[2]).

Bei Deformation getrennter Tropfen kann man auch die Zerteilung eines Tropfens leicht beobachten und die sofortige Wiederherstellung der anormalen Struktur nach derselben, wie die Figuren 391a, b, c und 392a, b, c erkennen lassen.

38. Künstliche Färbung und Verminderung der Richtkraft.

Nicht flüssig-krystallinische Stoffe z. B. Farbstoffe werden nur in sehr geringem Masse aufgenommen, doch konnte in einigen Fällen deutliche dichroitische Färbung erzielt werden z. B. bei Methoxyzimtsäure mit Alizarin[3]), Safranin, Alkannin usw., oder bei Paraazoxyphenetol durch Zusatz des rotgelb gefärbten Paraazoxyphenetols, das seiner chemischen Verwandtschaft wegen und weil es selbst eine ähnliche flüssig-krystallinische Modifikation besitzt, in erheblicher Menge aufgenommen wird. Die Zumischung farbloser Stoffe konnte zuweilen an der Verminderung der Doppelbrechung der flüssigen Krystalle erkannt werden, z. B. bei Paraazoxyphenetol die Aufnahme von Azobenzol, Hydroazobenzol, Hydrochinon, Benzoin, Benzil, Tolylendiamin usw. Die von selbst bei längerer Erhitzung zuweilen auftretende Verminderung der Doppelbrechung liess sich durch Aufnahme von Zersetzungs- oder Polymerisationsprodukten erklären.

Solche Verunreinigung bedingt auch, wie sich zeigte, eine Verminderung der molekularen Richtkraft, denn die Anschmiegung an Glasflächen wird sehr erleichtert. Auch dies fand ich zuerst bei Präparaten, die längere Zeit erhitzt worden waren, konnte es aber dann auch bei absichtlicher Verunreinigung z. B. bei Paraazoxyanisol bei Zusatz von Paraazoxyzimtsäureäthylester beobachten[4]). Krystalltropfen dieses Gemenges wurden zwischen gekreuzten Nikols bis auf den Rand (diesen ausgenommen) dunkel (Fig. 393).

E. Däumer[5]), fand ebenfalls keine Anschmiegung bei reinem Paraazoxyanisol, wohl aber bei solchem, das etwa 5 Minuten auf 245° erhitzt war. Dieses zeigte im konvergenten Licht die Interferenzfiguren von einachsigen Doppelkrystallen. Zusatz von 0,00062 Gramm Äthoxybenzalaminoalphamethyl-

[1]) Siehe auch O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**. 427. 1890; Wied. Ann. **40**. 401. 1890; Ann. d. Phys. **2**. 673. 1900; Flüssige Krystalle 1904.

[2]) Halbe Kern- und Konvergenzpunkte sind bei H. Sandqvists 10 Bromphenanthren 3- od. 6-sulphosäurehydrat vorherrschend, sie verhalten sich wie isotrope Stellen; eine Zwillingsebene tritt nicht auf. Die Spurlinien trennen Gebiete mit verschiedener Drehung der Polarisationsebene.

[3]) Derselbe, Ann. d. Phys. **8**. 908. 1902; Die scheinbar lebenden Krystalle 1907. S. 36. Fig. 52; D. Vorländer, Zeitschr. phys. Chem. **85**. 701. 1913.

[4]) Derselbe, Ann. d. Phys. **16**. 161. 1905; **19**. 411. 1906; Die scheinbar lebenden Krystalle 1911 S. 52.

[5]) E. Däumer, Dissert. Halle 1912.

zimtsäure zu 1,9375 Gramm Paraazoxyanisol genügte die Anschmiegung des letzteren zu bewirken.

Beim Erhitzen eines Gemenges von Dibenzalbenzidin mit Äthoxybenzalazin und Kolophonium konnte ich auf grossen Flächen Anschmiegung an das Glas erzielen, die nur durch schmale ölige Streifen getrennt waren (Fig. 455 S. 458)[1].

Bei Mischung von Anisaldazin mit Methoxyzimtsäure und etwas Kolophonium erhielt ich zwischen gekreuzten Nikols in bunten Polarisationsfarben leuchtende Krystalltropfen, die, wenn sie die eine Glasfläche benetzten, sofort weiss oder gelb wurden, d. h. eine der halben Dicke entsprechende Polarisationsfarbe annahmen und plötzlich schwarz, wenn sie auch mit der anderen Glasfläche in Berührung kamen, so dass sich die optische Achse überall (auf der ganzen Dicke) senkrecht zum Glas stellte[2].

D. Vorländer[3] fand meine Beobachtungen zutreffend und nannte die Erscheinung „aufrichtende Infektion", indem er als Ursache polare Beschaffenheit des Infektors annehmen zu können glaubte, was indes nicht bewiesen ist.

Auch Beimischung einer anderen Modifikation derselben Substanz kann die Anschmiegung zur Folge haben. So beobachtete Vorländer[4] solche bei der leichter flüssigen krystallinischen Modifikation von Anisalparaminozimtsäureäthylester, die er deshalb dunkle Modifikation nennt, weil sie zwischen gekreuzten Nikols mit Ausnahme des Randes schwarz erscheint und nur beim Andrücken des Deckglases mit einer Nadel (ebenso wie andere halbisotrope) sich aufhellt.

Ich fand auch, dass unter Umständen eine flüssig-krystallinische Schicht sich regelmässig orientiert an eine aus anderem Stoff bestehende ansetzt[5], analog der Bildung fester Mischkrystalle z. B. der Umrindung violetter Chromalaunoktaeder durch gewöhnlichen farblosen Alaun. Man kann solche Gebilde als Schichtkrystalltropfen bezeichnen.

39. Wirbelbewegung in Krystalltropfen und an Luftblasen.

Wird eine homogene flüssig-krystallinische Schicht, deren Struktur bestimmt ist durch die der angrenzenden festen anisotropen Flächen oder auf isotropen Flächen (z. B. Glas) fixierten homogenen flüssig-krystallinischen Häutchen, in Strömung versetzt, so ändert sich ihre Struktur nicht, weil jedes Molekül wie eine bewegte Kompassnadel bei seiner Bewegung immer die normale Orientierung beibehält. Arbeitsleistung ist mit Drehung der

[1] O. Lehmann, Flüssige Krystalle 1904. Taf. 29 Fig. 4.

[2] O. Lehmann, Ann. d. Phys. 16. 160. 1905.

[3] D. Vorländer, Zeitschr. f. phys. Chem. 61. 166. 1908 und D. V. u. Fr. Janecke, ibid. 85. 697. 1913.

[4] Derselbe, Zeitschr. phys. Chem. 57. 357. 1906.

[5] O. Lehmann, Flüssige Krystalle 1904. Taf. 37 Fig. 7.

Moleküle nicht verbunden, wie daraus zu schliessen ist, dass tropfbar-flüssige Krystalle ebenso geringe Reibung haben wie Wasser oder Alkohol und unter gleichen Umständen in denselben Stromlinien fliessen wie solche isotrope Flüssigkeiten. Ähnliches lässt sich auch bei Krystalltropfen beobachten.

Befindet sich ein Krystalltropfen mit verdrehter Struktur in erster Hauptlage und wird durch Herstellung einer Temperaturdifferenz zwischen seiner Unter- und Oberseite z. B. Heizung von unten dort die Oberflächenspannung vermindert, so wird hierdurch Kontaktbewegung[1]) hervorgerufen, derart, dass die Teilchen der umgebenden isotropen Flüssigkeit am Rande aufwärts steigen, sich von den Tropfen entfernen und dann wieder den Tropfen von unten nähern (Fig. 394). So entsteht, falls der Tropfen durch die Zwillingsebene geteilt ist, beständiger Wechsel der Färbung der im polarisierten Licht zu beobachtenden Quadranten, Fig. 395a—d, da die äussere

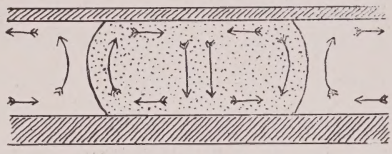
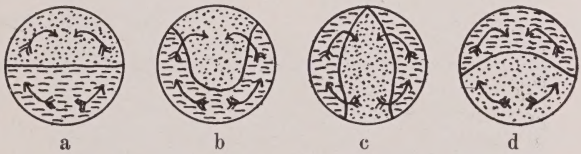


Fig. 394.

a c c d

Fig. 395.

Kontaktbewegung infolge der Reibung Wirbelbewegung im Innern des Tropfens hervorruft, infolge deren abwechselnd die eine und dann wieder die andere Tropfenhälfte nach oben kommt, wie die Figuren 396a—d schematisch an-



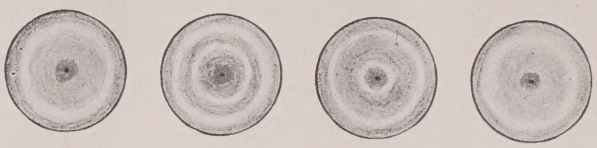
a b c d

Fig. 396.

deuten. Im natürlichen Licht erhält man Übereinanderlagerung der Erscheinungen, die sich im polarisierten bei zwei um 90° verdrehten Nikolstellungen ergeben würden, d. h. die ringförmige Schliere (Brennlinie), welche sich bei Tropfen ohne innere Wirbelbewegung in der Nähe des Randes zeigt, zieht sich stetig zusammen und verschwindet schliesslich in der Mitte, während sich gleichzeitig am Rande eine neue ausbildet, worauf sich auch diese kontrahiert usw. (Figuren 397a—d).

[1]) O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 271, 1888.

Irrtümlicherweise habe ich früher aus diesen Erscheinungen den Schluss gezogen, die untere Hälfte des Tropfens befinde sich in einer Art Zwillingsstellung gegen die obere. Spätere Versuche ergaben dagegen, dass die schein-



a b c d

Fig. 397.

bare Zwillingsebene im allgemeinen nur bis in geringe Tiefe unter der Oberfläche reicht und auch ganz verschwinden kann[1]). Die Strukturen der unteren bzw. oberen Tropfenfläche werden gegeben durch die Fig. 398 und 399 entsprechend einer überall gleichen Gesamtverdrehung um 90°. Wird der Rand der unteren Schicht durch die Wirbelbewegung nach oben gebracht, so treffen die Moleküle in Zwillingstellung zusammen, so dass ihre Anordnung im wesentlichen erhalten bleiben kann. Die Folge muss also der zu beobachtende fortwährende Wechsel gelber und weisser Quadranten sein.

Fig. 398.

Fig. 399.

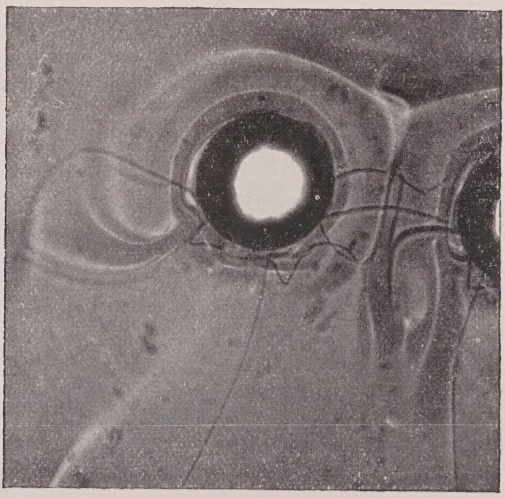


Fig. 400.

Vollzieht sich die Kontaktbewegung an Luftblasen in einer ausgedehnten flüssig-krystallinischen Schicht, so können in der Nähe befindliche „Fäden“

[1]) Vgl. die obere Hälfte von Fig. 409 auf S. 442.

(S. 381) zu geschlossenen Ringen zusammengewickelt werden, welche wie Räder in Ebenen durch die Achse der Blase in stationärer rollender Bewegung bleiben, wenn die Orientierung der Schicht der I. Hauptlage entspricht. Im Falle der II. Hauptlage werden die Fäden zu zylindrischen Spiralen geformt, welche sich der Luftblase anschmiegen[1]). (Fig. 400.)

Quelle der Energie der Kontaktbewegung ist die Änderung der Oberflächenenergie, die hervorgeht aus der Änderung des chemischen Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Molekülarten in der angrenzenden Lösung, d. h. aus chemischer Energie. Die Umsetzung der Energie muss also eine vollkommene sein, der Wirkungsgrad ist derselbe, wie wenn die Bewegungsenergie direkt aus chemischer Energie entstanden wäre.

40. Scheinbare Rotation der Tropfen und deren Beeinflussung.

Bei den durch geringen Kolophoniumzusatz in ihrer Struktur gestörten Krystalltropfen von Paraazoxyphenetol oder -anisol, welche sich aus heisser Lösung in Olivenöl beim Abkühlen ausscheiden und zwar bei solchen, die gepresst sind, oder in der II. Hauptlage sich befinden oder wenigstens in einer Zwischenstellung zwischen I. und II. Hauptlage, beobachtet man gleichmässige Rotation entgegengesetzt der Drehung des Uhrzeigers mit um so grösserer Geschwindigkeit, je grösser die Temperaturdifferenz zwischen Unter- und Oberseite des Präparats, also namentlich dann, wenn man letztere durch aufgeblasenen Luftstrom kühl hält[2]). Im Innern ausgedehnter an Glas haftender Schichten, wo keine Wirbelbewegung infolge von Oberflächenspannungsdifferenzen möglich ist, treten auch keine Rotationen auf. Dass diese Rotation lediglich eine Folge der Struktur der Tropfen ist, kann man am einfachsten durch Erregung eines longitudinalen Magnetfeldes erkennen, welches die Tropfen in I. Hauptlage bringt und halbisotrop macht. Im gleichen Moment hört die scheinbare Rotation auf[3]). Bei Beseitigung des Feldes setzt sich die Rotation sofort in gleicher Weise wie zuvor fort.

Wird der Kolophoniumzusatz vergrössert, so nimmt auch (unter gleichen Umständen) die Rotationsgeschwindigkeit zu. Lässt man ihn aber weg, d. h. benutzt nur Olivenöl als Lösungsmittel, so rotieren die Tropfen langsam in entgegengesetzter Richtung und die Geschwindigkeit kann auch für diese Drehungsrichtung durch passende Zusätze (z. B. Cholesterylbenzoat) vergrössert werden[4]).

---

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **39**. 82. 96. 99. 102. 1912; Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1912. Taf. 4. Figuren 73—75.

[2]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**. 649. 1900; **48**. 184. 1915.

[3]) Derselbe, Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13. S. 8.

[4]) Derselbe, Ann. d. Phys. **2**. 644. 1910. 703.

Ursache ist offenbar ebenfalls die Differenz der Oberflächenspannungen zwischen der unteren heisseren und der oberen kälteren Seite, welche kapillare Ausbreitung und hierdurch die im vorigen Paragraphen beschriebene Kontaktbewegung (Fig. 394) hervorruft.

Früher vermutete ich, dass diese wegen der verdrehten Struktur der Tropfen und der durch diese bedingten Anisotropie der Reibung nicht in Meridianen verlaufe, sondern in Spirallinien, wodurch eine Kraftkomponente wie bei einer Turbine entsteht, die den Tropfen in Umdrehung hält. Die Unrichtigkeit dieser Ansicht folgt schon daraus, dass sich die Spiralbewegung auch auf die umgebende isotrope Flüssigkeit übertragen müsste, wovon aber nichts wahrzunehmen ist.

Neuere Studien hierüber haben mich zu dem Ergebnis geführt, dass die Rotation der Tropfen nur eine scheinbare ist. Wäre es möglich, bestimmte Punkte in den rotierenden Tropfen, etwa durch eingestreute fremde Partikelchen, zu kennzeichnen, so würde man finden, dass diese Punkte selbst bei scheinbar rasender Rotation der Tropfen sich nicht in deren Richtung verschieben. Während der Rotation der Tropfen rotiert deren Masse nicht (im Sinne der Rotation), so wenig wie das Wasser eines Teiches strömt, wenn eine Wellenbewegung auf dessen Oberfläche fortschreitet. Man kann dies z. B. daran erkennen, dass dicht aneinanderliegende Tropfen (Fig. 401) bei der Rotation sich in keiner Weise stören; ferner daran, dass feine Partikelchen, welche in der umgebenden Mutterlauge suspendiert sind, in Ruhe bleiben, während sie bei wahrer Rotation der Tropfen infolge von Mitnahme der angrenzenden Schichten von Mutterlauge durch Reibung sich ebenfalls mitbewegen müssten; schliesslich daran, dass es alle möglichen Übergänge zu den weiter unten S. 466 zu beschreibenden Bewegungserscheinungen bei komplizierten Tropfen gibt, bei welchen sich sicher nur Strukturen, nicht die Masse selbst, bewegen, da die Bewegung zu beiden Seiten des Tropfens entgegengesetzt sein kann, ohne wie bei einer Wirbelbewegung in der Mitte rückläufig zu werden.

Fig. 401.

Bei den gepressten Tropfen ist offenbar ein Quadrantenwechsel wie bei ungepressten Tropfen in I. Hauptlage (Fig. 395) nicht möglich; denn denkt man sich die Struktur Fig. 385b an den Rand von Fig. 385a verlegt, so ergibt sich keine Zwillingslage der Moleküle, somit keine stabile Anordnung. Demgemäss muss sich die ganze Struktur ändern, was eben in der Weise erfolgt, dass die Pole wandern, also deren Verbindungslinie sich dreht, wodurch der Eindruck einer Rotation des Tropfens hervorgerufen wird.

Setzt man statt Kolophonium eine Spur einer Cholesterinverbindung, z. B. Cholesterylbenzoat, zu (besser eine Mischung von Cholesterin und Cholesterylchlorid), so wird die Lage der scheinbaren Sägeschnitte bei Fig. 387 die ent-

gegengesetzte, ebenso die Lage der gelben Felder sowie auch die scheinbare Rotationsrichtung der Tropfen.

Die scheinbaren Rotationen erfolgen stets derart, dass die Spitzen der scheinbaren Einschnitte vorwärts gehen. Bewirkt man gleichzeitig entgegengesetzte Verdrehungen, z. B. durch Zumischung von Cholesterylbenzoat und Abietinsäure, so können scheinbar oszillierende Tropfen entstehen, indem sich in regelmässigen kleinen Intervallen die Rotationsrichtung umkehrt, jeweils gleichzeitig mit der Neigung der scheinbaren Einschnitte. Auch bei Tropfen, die Olivenöl und sehr wenig Kolophonium enthalten, kann man solche Oszillationen verbunden mit regelmässigem Wechsel der Struktur beobachten.

41. Brennlinien an Grenzflächen infolge Temperaturdifferenz.

Wird eine zusammenhängende flüssig-krystallinische Schicht von Paraazoxyphenetol, welche nur durch eine dünne Schicht von Mutterlauge (Lösung in Olivenöl mit einer Spur Kolophonium) von den Glasflächen getrennt ist und die in Fig. 330 S. 408 dargestellten Kern- und Konvergenzpunkte zeigt, einer erheblichen Temperaturdifferenz zwischen Unter- und Oberseite unterworfen, so bilden sich feine Brennlinien aus, welche die Kernpunkte (in

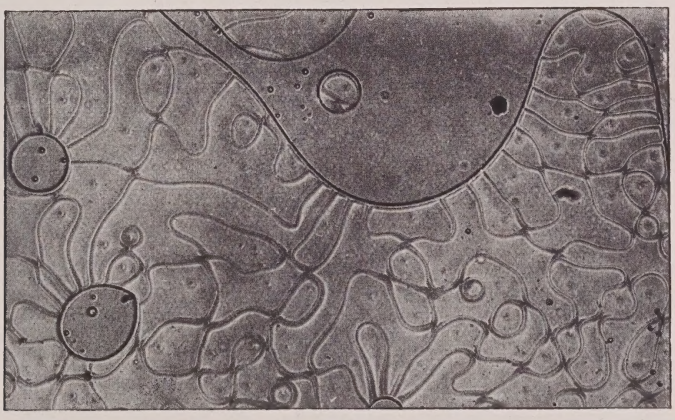


Fig. 402.

mehr oder minder grosser Entfernung, jedenfalls aber ausserhalb ihres runden Hofes) umgeben und sich scheinbar in den Konvergenzpunkten kreuzen (Fig. 402). In Wirklichkeit nähern sie sich nur dem viereckigen Hof derselben auf zwei Seiten ausserordentlich stark. Bei genauer Betrachtung ergibt sich, dass damit auch Trennungslinien parallel laufen, welche im allgemeinen doppelt sind, nämlich eine besonders deutlich hervortretende Linie auf der Unterseite und eine nahezu parallel verlaufende auf der Oberseite des Präparats, welche scheinbar eine mehr oder minder senkrecht stehende oft

stark verdrehte Fläche begrenzen. Die beiden Linien können sehr stark von Parallelismus abweichen, sich kreuzen, auch ganz verschiedenartigen wellenartigen Verlauf nehmen (Fig. 403); auch kann die eine völlig fehlen, so dass von einer wirklichen Membran keine Rede sein kann[1]). Sie sind aber aufzufassen als Ränder der „Grenzflächen“ (S. 427), welche die einzelnen Krystallindividuen trennen und identisch sind mit den oben S. 411 besprochenen „Zwillingsflächen“ der Krystalltropfen.

Fig. 403.

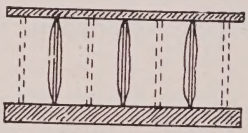


Fig. 404.

Diese nehmen in solchem Falle gemäss Fig. 379b und 404 die Form senkrecht stehender Röhren an, in deren Inneren die oberen Hälften zweier ursprünglicher Tropfen enthalten sind, während sich die beiden unteren zu der die Röhren umgebenden Masse vereinigt haben.

Fig. 405.

Früher glaubte ich, die Ursache dürfte eine durch das Rotationsbestreben der einzelnen Krystallindividuen hervorgebrachte Verdrehung der Struktur

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**. 682. 1900; Flüssige Krystalle 1904, Taf. 17—19; Ann. d. Phys. **39**. 105. 1912.

sein. Nachdem sich die Rotation als eine optische Täuschung erwiesen hat, muss die Strukturverdrehung als direkte Wirkung der Temperaturdifferenz betrachtet werden.

Photographien nach der Natur geben ferner Fig. 405 in polarisiertem Lichte und Fig. 406 zwischen gekreuzten Nikols. Die auftretenden schwarzen und gelben Sektoren entsprechen ganz dem was auf S. 404 über die Struktur der Kern- und

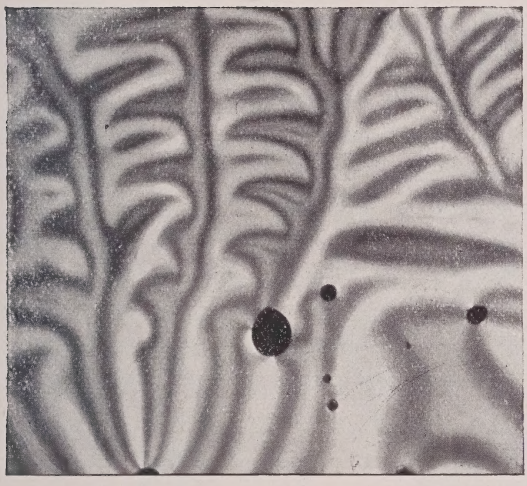


Fig. 406.

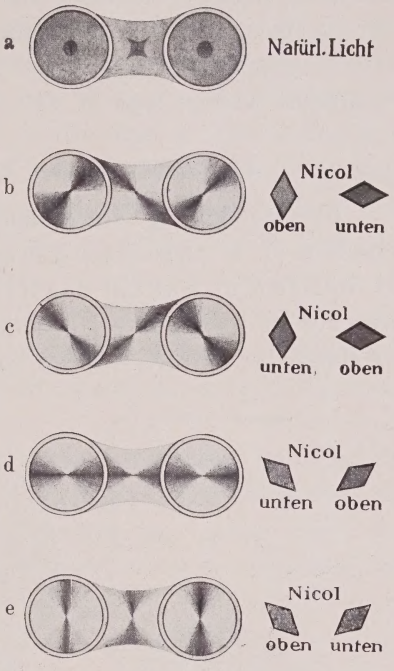


Fig. 407.

Konvergenzpunkte gesagt wurde. Die wellenartige Fältelung der dunkeln Streifen bei gekr. Nikols weist auch auf die Verdrehung der Struktur hin. Ferner gibt sich letztere zu erkennen durch die verschiedene Lage der weissen und gelben Quadranten im polarisierten Licht, je nachdem das Nikolsche Prisma unten oder oben eingeschoben wird.

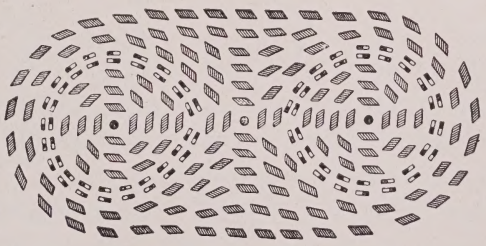


Fig. 408.

Fig. 407a zeigt ein System zweier Kernpunkte umgeben von Brennlinien mit dazwischen liegendem Konvergenzpunkt in natürlichem Licht, die folgenden Figuren bis e erläutern das Aussehen desselben Systems im polarisierten Licht bei den daneben verzeichneten Nikolstellungen. Ich habe aus diesem Verhalten der Kern- und Konvergenzpunkte den Schluss gezogen, dass die Anordnung der Moleküle in deren Nähe etwa

die in Fig. 408 dargestellte sein könnte[1]). Die Moleküle sind dabei als Blättchen mit rhombischem Umriss gedacht, deren eine, bei den Kernpunkten radiale Auslöschungsrichtung auf einer der Kanten des Rhombus senkrecht steht. An den Grenzflächen liegen die Blättchen nicht parallel zum Glase, d. h. senkrecht zur Fadenrichtung, sondern wie aus dem Dichroismus folgt, hochkant, und zwar zu beiden Seiten derselben entgegengesetzt, wie dem Charakter der Grenzflächen als Zwillingsflächen entspricht. Nachdem sich aber ergeben hat, dass der Mantel eines Krystalltropfens als halbisotrop, der Kern als ganzisotrop aufzufassen ist, muss auch diese Hypothese entsprechend abgeändert werden (vgl. S. 410 und Fig. 409).

42. Wirkung von Magnetismus auf Krystalltropfen.

Bei Herstellung eines Magnetfeldes, drehen sich alle Krystalltropfen (d. h. ihre Strukturen (S. 410)) derart, dass ihre Symmetrieachse (der Faden) die Richtung der Kraftlinien annimmt; diese Drehung ist nur eine scheinbare, es handelt sich nicht um eine Bewegung der Masse der Tropfen, sondern eine Verschiebung ihrer Struktur. Ausserdem

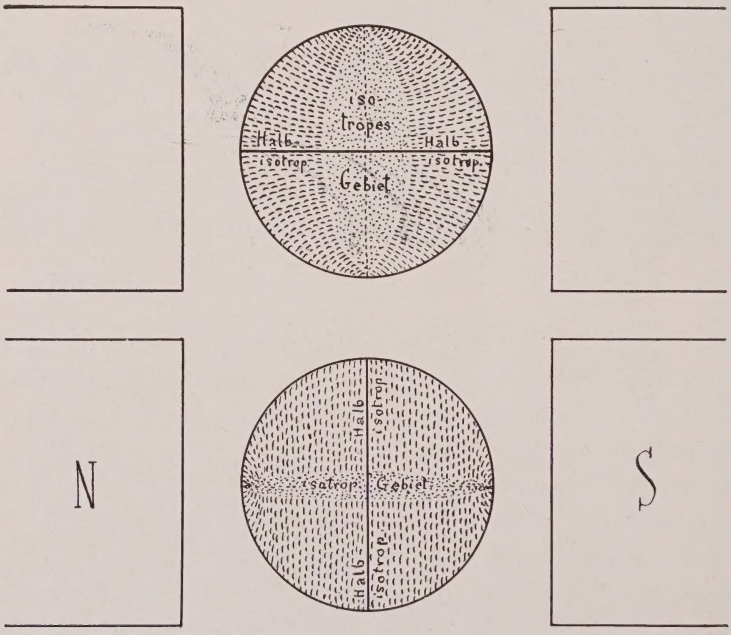


Fig. 409.

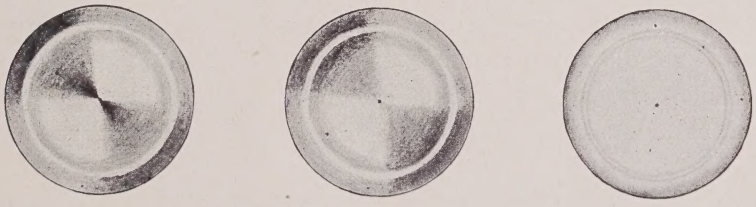
tritt eine Änderung der Struktur ein, denn es drehen sich alle Moleküle im Tropfen also auch die im isotropen Gebiet derart, dass halbisotrope Struktur entsteht, deren optische Achse den Kraftlinien parallel ist, d. h. so,

[1]) Derselbe, Ann. d. Phys. 48. 186. 1915.

dass sich überall die Hauptachsen der Moleküle den Kraftlinien parallel richten, während die Orientierung der Nebenachsen eine regellose wird; und dies um so vollkommener, je weiter die Moleküle von der Symmetrieachse entfernt sind[1]). (Bei Fig. 409 ist oben bei unerregten Polen der Faden senkrecht zu den Kraftlinien.) Dabei verschwindet die oben (S. 356) erwähnte Trübung[2]), die hauptsächlich aus der Lichtbrechung an der Grenze von isotropem und halbisotropem Gebiet (S. 410) hervorgeht. Auch die isotrope Masse geht eben bei genügender Stärke des Feldes ganz in halbisotrope über.

Bei den symmetrischen Krystalltropfen von Anisaldazin, welche sich aus Lösung in Piperin ausscheiden, sieht man bei longitudinaler Magnetisierung[3]), d. h. wenn die magnetischen Kraftlinien in die Sehrichtung fallen und die Tropfen sich in II. Hauptlage befinden, wobei ihre Zwillingsebene als gerader Strich erscheint, die Drehung dadurch sich vollziehen, dass dieser gerade Strich in eine Ellipse und schliesslich in den Kreis übergeht, der den Rand des Tropfens bildet, weil dieser durch die Drehung in die I. Hauptlage kommt. Der Kernpunkt, welcher nunmehr als Projektion des Fadens erscheint, verblasst mit zunehmender Magnetisierung und verschwindet schliesslich ganz, so dass der Tropfen als gleichmässig durchsichtige Scheibe erscheint.

Falls ein Krystalltropfen von Paraazoxyanisol mit Olivenöl, welcher (gemäss S. 418) schwach verdrehte Struktur hat, sich in I. Hauptlage befindet und sein Durchmesser kleiner als etwa 0,075 mm ist, zieht sich die Schattierung gegen den Rand hin und verschwindet schliesslich



a b c

Fig. 410.

plötzlich und damit auch die gelbe Farbe der Sektoren, die anfänglich zu sehen waren, falls das Licht polarisiert war (Fig. 410 a, b, c). Beim Nachlassen der magnetischen Kraft stellt sich ebenso plötzlich die Schattierung und die gelbe Farbe der Sektoren wieder her und erstere wandert sodann zum Kernpunkt zurück, d. h. es bildet sich wieder die konkave Linse (S. 410 und Fig. 409).

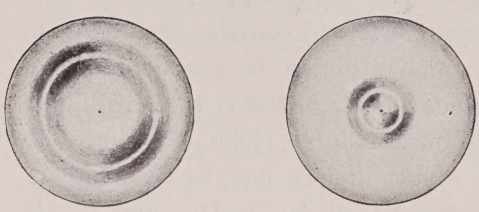
---

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**. 675. 1900; Flüssige Krystalle 1904, Taf. 35—38.

[2]) Derselbe, Ann. d. Phys. **2**. 649. 1900; **39**. S. 90. 1912; Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1912, Nr. 13. Taf. 5—6 und Physik. Zeitschr. **13**. S. 550. 1912.

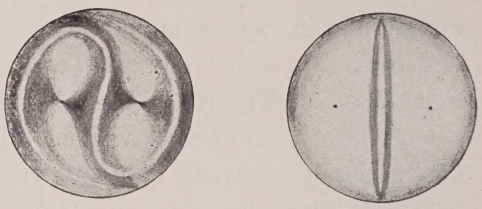
[3]) Abbildung des benützten Elektromagneten, s. Sitzb. d. Heidelb. Ak. 1912. Nr. 13. 26.

Überschreitet der Tropfendurchmesser den angegebenen Wert, der von der Dicke des zwischen Objektträger und Deckglas eingeschlossenen Präparats abhängt, so verschwindet die Randschattierung zunächst nicht, sie zieht sich vielmehr zusammen, um so mehr, je mehr man die Feldstärke vergrössert, bis sie schliesslich im Zentrum plötzlich verschwindet (Fig. 411 a, b). Die Einstellung der Hauptachsen der Moleküle in die Richtung der magnetischen Kraftlinien erfolgt somit hier gleichzeitig in der Mitte und am Rande und die zuerst am Rande befindliche Zone mit nicht aufge-



a b

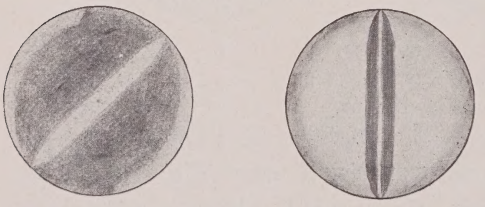
Fig. 411.



a b

Fig. 412.

richteten Molekülen hat das Bestreben, sich zusammenzuziehen, offenbar infolge einer von den parallel gerichteten Molekülen ausgehenden Kraftwirkung. Bei Tropfenaggregaten (Fig. 412 a, b) zieht sich die Schattierung an die Grenzlinien, welche nunmehr als helle Streifen, umgeben von grauem Hof erscheinen. Bei Zunahme der Feldstärke tritt im Innern des hellen Streifens wieder ein von zwei dunkeln Linien eingefasster heller Streif auf, während sich der Hof zusammenzieht. Schliesslich bleiben nur noch feine Linien übrig, wahrscheinlich mit Verunreinigungen gefüllte Kanäle. Bei Tropfen in II. Hauptlage, die durch Reibung am Glase verhindert sind, sich zu drehen, geht (wie auch bei Anisaldazin) der die Zwillingsebene darstellende Strich in eine von grauem Hof umgebene Linie über. Bei kleineren Tropfen wandert



a b c

Fig. 413.

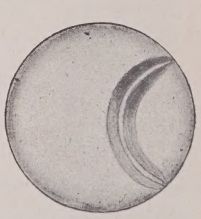
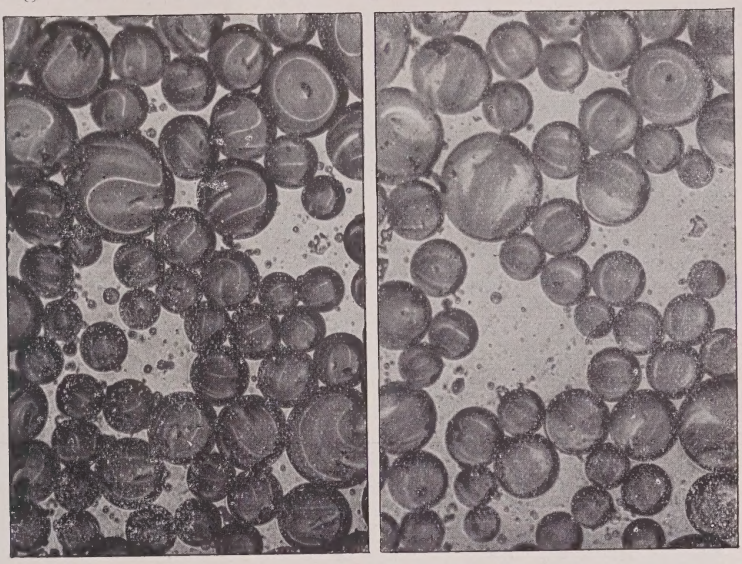


Fig. 414.

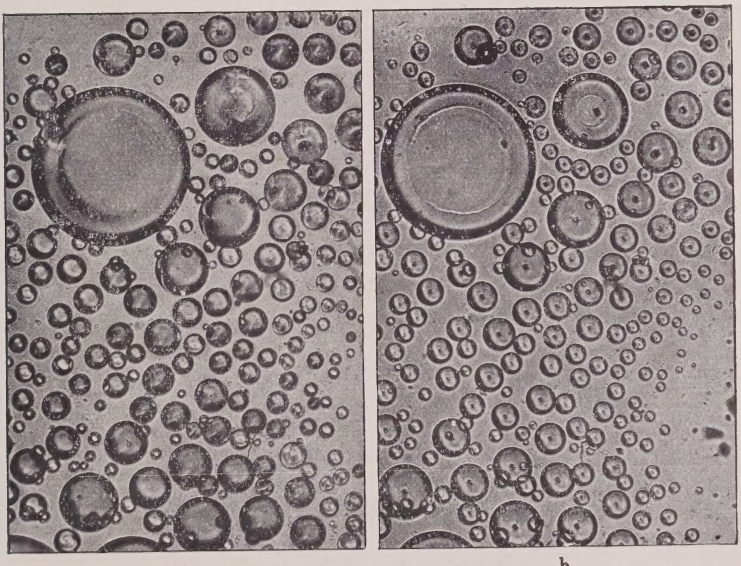
die Schattierung einfach an den Rand und verschwindet dort, bei grösseren wandert sie gegen die Achse und erscheint als hofumgebene Linie, welche, falls der Tropfen etwas unsymmetrisch ist, sich nach dem Rand begibt und dort verschwindet (Fig. 413 a, b, c), ganz ähnlich wie die Ringschliere in I. Hauptlage, die dabei aufbricht und als Bogen verschwindet (Fig. 414).

Die Photographien Fig. 415a u. b zeigen Tropfen mit verdrehter Struktur in natürlichem Licht vor und während der Magnetisierung, ebenso Fig. 416 a u. b, letztere bei grösserer Feldstärke; die Fig. 417 a, b, c, d stellt dieselben Tropfen



a b

Fig. 415.



a b

Fig. 416.

vor der Magnetisierung und bei immer zunehmender Feldstärke dar. Die Segmente der sehr engen farbigen Ringe (S. 390), die man anfänglich in der Nähe des Zentrums in den gelben Sektoren bei einem Tropfen in I. Haupt-

lage beobachtet (Fig. 418a) (bei schrägstehender Symmetrieachse Halbringe, scheinbar wie Treppenstufen übereinanderliegend) werden mit zunehmender magnetischer Kraft immer weiter, das Kreuz dagegen schmäler und verdreht (Fig. 418b) bis schliesslich die Scheibe nur mit unregelmässig verteilten bunten

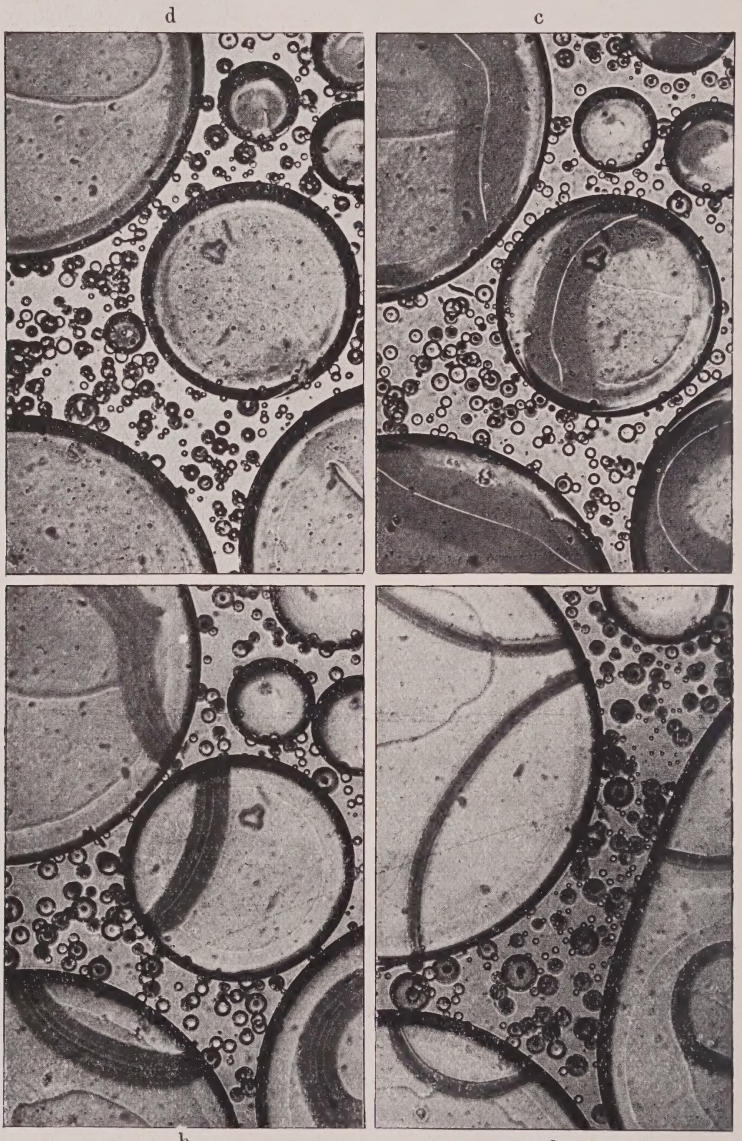


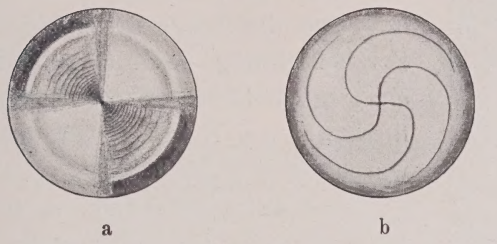
Fig. 417.

Farben bedeckt erscheint. Diese Erscheinung beruht wohl darauf, dass die Substanz optisch zweiachsig ist.

Mischkrystalltropfen mit spiraligen Sektoren wie Fig. 388 im polarisierten Licht entsprechend ungleichmässig schraubenförmig verdrehter Struk-

tur (vgl. S. 431) zeigen bei Erregung eines longitudinalen Feldes vier gelbe stark schattierte Ringsysteme (Fig. 419), wie wenn ein solcher Tropfen aus zwei Tropfen von entgegengesetzter Molekularanordnung bestände, von welchen der eine den andern als Ring umgibt.

Ist die Magnetisierung transversal, d. h. verlaufen die Kraftlinien quer zur Sehrichtung, so begibt sich bei grossen freischwebenden Tropfen

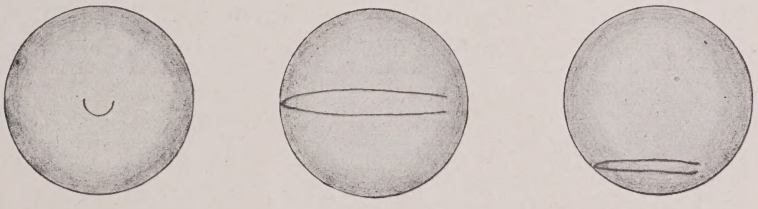


a b

Fig. 418.

Fig. 419.

von Paraazoxyanisol in Olivenöl der in diesem Fall gebogene Faden (Fig. 420a) in eine Ebene parallel zu den Kraftlinien und verschiebt sich in dieser bis an die Tropfenoberfläche (Fig. 420b), so dass die ihn umgebenden Molekülreihen nur noch halbe Kreise sind. Bei unsymmetrischer Lage der Ebene im Tropfen wird er parallel zu sich selbst verschoben und schliesslich aus dem Tropfen verdrängt (Fig. 420c). Beseitigt man das magnetische



a b c

Fig. 420.

Feld, so wird die Gruppierung der Moleküle, obschon der Tropfen völlig homogene halbisotrope Struktur angenommen hatte, instabil, es bildet sich ein neuer Faden an der Oberfläche aus, der ins Innere des Tropfens hineinwandert und wahrscheinlich eine kleine Menge an der Oberfläche adsorbierter Mutterlauge mit sich nimmt.

Ist der Faden nur wenig gekrümmt, so streckt er sich gerade und wird den Kraftlinien parallel. Die Zwillingsfläche wird eben, rückt in die Mitte des Tropfens und stellt sich senkrecht zum Faden (bei Paraazoxyphenetol).

War ein Tropfen in II. Hauptlage in Rotation (S. 437) begriffen, so hört er im Moment des Magnetisierens sofort auf zu rotieren,

ein deutlicher Beweis, dass die Rotation eine Folge der Molekularstruktur ist. Beim Beseitigen des magnetischen Feldes beginnt auch die Rotation wieder.

Bei Einfügung eines Kommutators in die Stromzuleitung beobachtet man nur ein plötzliches Zucken der Krystalltropfen im Momente der Stromunterbrechung. Die Wirkung des Feldes auf die Moleküle scheint also eine momentane zu sein.

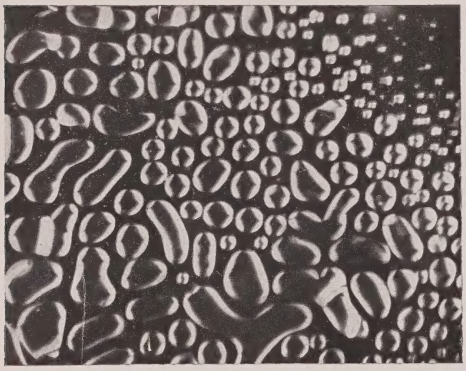


Fig. 421.

Auf die innere Reibung hat die Parallelrichtung der Moleküle durch ein Magnetfeld keinen merklichen Einfluss, wie von Neufeld[1]) festgestellt wurde.

Fig. 421 zeigt dünngepresste Krystalltropfen im transversalen Magnetfeld, dessen Kraftlinien einer Nikoldiagonale parallel sind, bei gekreuzten Nikols; die Achsen der Tropfen haben sich, wie man ohne weiteres erkennt, alle parallel gerichtet, nämlich parallel zu den Kraftlinien.

Die Trübung einer tropfbar krystallinisch-flüssigen Schicht ist hauptsächlich durch die Lichtbrechung in den Höfen der Fäden und an den Grenzflächen bedingt, ähnlich wie die der schleimig-flüssigen Krystalle durch die an den konischen Störungen, Zwillingsflächen und öligen Streifen. Insofern nun ein magnetisches Feld die Struktur homogen zu machen sucht, muss es klärend wirken. Bei dünnen mikroskopischen Schichten von Paraazoxyphenetol oder -anisol beobachtet man in der Tat[2]), wie dieselben fast ganz einheitlich auslöschend werden bei transversalem Magnetfeld oder scheinbar isotrop bei longitudinalem Magnetfeld bis auf die nächste Nähe der Kernpunkte oder Fäden. Die Sektoren werden immer kleiner und verdrehen sich derart, dass dünne Ketten von Kern- und Konvergenzpunkten (Fig. 422 a, b) entstehen, von um so geringerer Breite, je grösser die Feldstärke ist (Fig. 423). Diese Ketten vereinfachen sich allmählich durch Vereinigung von je einem Kern- und Konvergenzpunkt, wodurch diese verschwinden, und schliesslich verlieren sich auch diese vereinfachten

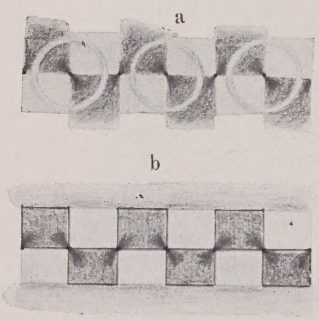


Fig. 422.

[1]) M. W. Neufeld, Dissert. Danzig 1913.

[2]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. 675. 1900; Flüssige Krystalle 1904. 74, Taf. 35—38; Die scheinb. leb. Krystalle 1907. 32.

Ketten, die Schicht wird vollkommen homogen. Beim Verschwinden des Magnetismus treten sie aber z. T. wieder von neuem auf. Bei Anwendung starker Magnetfelder (bis 1400 Gauss) beobachtete allerdings G. Vieth[1]), dass dauernde Veränderung der flüssig-krystallinischen Schicht eintrat (wohl wegen Adhäsion am Glase). Er fand ferner, dass das Wachstum der flüssigen Krystalle durch den Magnetismus begünstigt wurde.

Nach E. Bose[2]), welcher mit 0,5 bis 4,0 mm dicken Schichten von Anisaldazin arbeitete, können schon Felder von 600 Gauss Klärung in der Richtung der Achse bewirken, doch nicht momentan, sondern um so langsamer, je kleiner die Feldstärke.

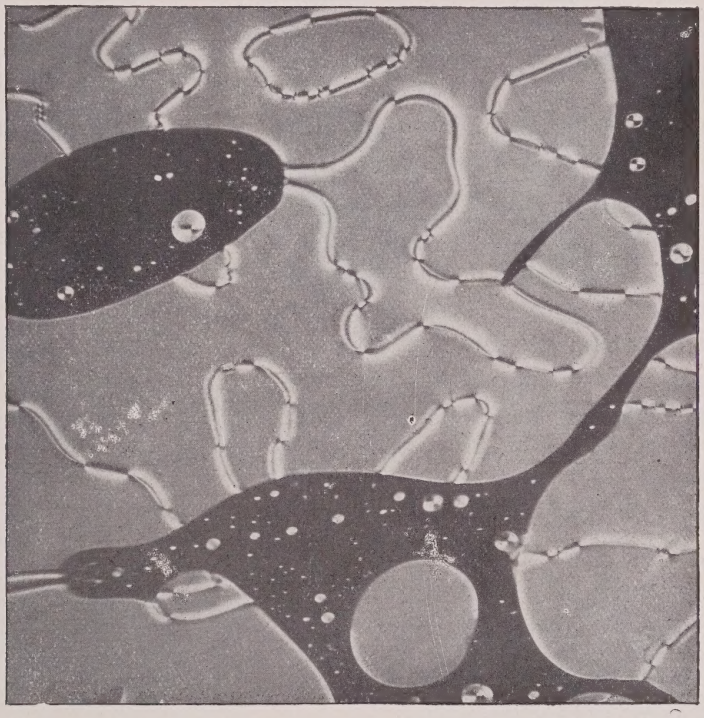


Fig. 423.

Durch Einwirkung des Magnetismus wird also die Struktur in eine einfachere verwandelt und man kann dieses Verfahren der „magnetischen Analyse“ mit Vorteil zur Entwirrung komplizierter Strukturen benutzen. Diejenige Feldstärke, welche gerade eben ausreichend ist, homogene halbisotrope Struktur herzustellen, gibt ein gewisses Mass für die Stabilität der Struktur, die allerdings durch die Adhäsion am Glase wesentlich beeinflusst wird[3]).

[1]) G. Vieth, Physik. Zeitschr. **12**. 546. 1911.

[2]) E. Bose, Physik. Zeitschr. **10**. 241. 1909; **12**. 60. 1911.

[3]) Vgl. auch Ch. Mauguin, Compt. rend. **152**. S. 1680. 1911; H. v. Wartenberg, Physik. Zeitschr. **12**. S. 837. 1230. 1911; O. Lehmann, „Die neue Welt der flüssigen Kry-

43. Krystalltropfen mit starker Verdrehung, Schraffierung.

Der Faden, welcher bei reinen Krystalltropfen eine Gerade durch die Mitte des Tropfens ist (Fig. 424), verbiegt sich bei geringer Beimischung wie Fig. 425 zeigt, so dass die Enden sich nähern. Er begibt sich auf die Oberfläche des Tropfens und wird in die entstandenen Ausbuchtungen der Randlinie der Zwillingsfläche hineingezogen (Fig. 426 von oben ge-

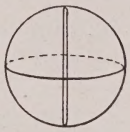


Fig. 424.

Fig. 425.

Fig. 426.

sehen). Damit ist eine entsprechende Änderung der Struktur, somit auch der im Tropfen erscheinenden Schlieren verbunden, da von den Fadenenden die Molekülreihen annähernd radial bis zur Zwillingsfläche sich hinziehen (vgl. Fig. 409 S. 442), welche nun dem Faden parallel zu werden sucht. Im Inneren behält der Tropfen in der Nähe des Fadens seine isotrope Struktur. Bei ringsum freien Tropfen kann die Verdrehung auch eine symmetrische sein, wie die Figuren 427 und 428 (Ansicht von oben) andeuten.

Fortgesetzte Verdrillung infolge zunehmender Menge der Beimischung verwandelt den Rand der Zwillingsfläche in eine auf der Oberfläche der Kugel liegende doppelgängige Spirale, wie Fig. 428 von

Fig. 427.

Fig. 428.

Fig. 429.

Fig. 430.

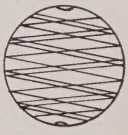


Fig. 431.

der Seite und Fig. 430 von oben gesehen zeigen, wobei sich auch der Faden (in der Figur durch eine Doppellinie angedeutet) zu einer zwischen deren Gängen liegenden Doppelspirale auszieht[1]). Bei kleinen freien Tropfen sieht man bei passender Lage deutlich die auf der Rückfläche in entgegengesetzter Neigung verlaufenden Spiralen durchschimmern (Fig. 431). Hieraus folgt, dass, wenn man den Tropfen umkehrt, so dass die Unterseite nach oben kommt, der Windungssinn der Spiralen wieder der in Fig. 429 und 430 gezeichnete ist. Die Verdrehung des Tropfens erfolgt also so, wie wenn die Unterseite

stalle", 1911. S. 346; Physik. Zeitschr. **13**. S. 550. 1912; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13. Taf. 5 und 6.

[1]) Diese Spiralen sind nur als eine Art Schraffierung der Oberfläche zu betrachten, sie dringen nicht in die Tiefe.

gegen die Oberseite gedreht würde. Wirbelbewegung in den Tropfen kann nicht die Ursache der Verdrillung sein, weil sich diese in gleicher Weise auch bei den kleinsten freischwebenden beständig rollenden Tröpfchen zeigt, bei welchen Temperaturunterschiede oder Adhäsion gänzlich fehlen; weil ferner

a b c

Fig. 432.

a b c

Fig. 433.

die Verdrehung eine bleibende, nicht von der Temperatur abhängige und weil die Ganghöhe der Spiralen durch das Mischungsverhältnis der Stoffe bedingt ist. Die Kräfte, welche die Verdrillung bewirken, sind augenscheinlich die Richtkräfte der Moleküle, welche normale Struktur an-

Fig. 434.

Fig. 435.

streben, aber hieran durch die fremde Beimischung gehindert werden (vgl. S. 397).

Fällt die Achse der Doppelspirale in die Sehrichtung, so nenne ich die Lage des Tropfens die I. Hauptlage, II. Hauptlage dagegen, wenn die Achse

quer zur Sehrichtung steht. Im ersten Fall hat die scheinbare Schraffierung die Form einer durch S-förmige Verdrehung eines Streifens entstandenen ebenen Doppelspirale, im andern Fall scheint der Tropfen aus gebogenen Schichten oder Lamellen von gleicher Dicke zu bestehen, die sich um die Stelle, wo sich die beiden Enden der Symmetrieachse befinden, herumbiegen [1]).

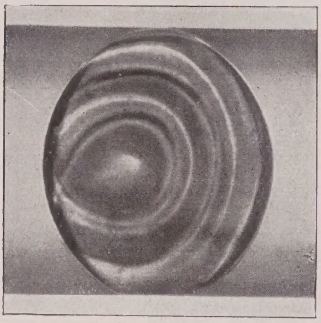


Fig. 436.

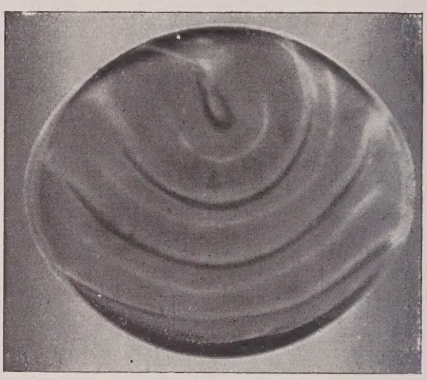


Fig. 437.

Die Figuren 432a, b, c stellen denselben stark verdrehten Tropfen in drei zu einander senkrechten Richtungen gesehen dar, von welchen a der ersten Hauptlage entspricht. Ebenso die Figuren 433a, b, c. Die Figuren 434—438 sind Photographien ähnlicher stark verdrehter grosser Tropfen.

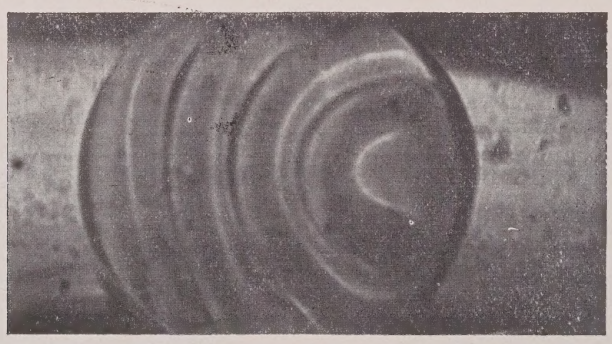


Fig. 438.

Bei grossen flachen auf dem Glase aufliegenden Tropfen fällt die Struktur der Unterseite fort, da sich dort die blättchenförmigen Moleküle, abgesehen von nächster Nähe der Zwillingsfläche, dem Glase anschmiegen. Letztere erhält in solchem Falle die Form eines hochkant stehenden, spiralig

[1]) O. Lehmann, Phys. Zeitschr. **12**. 540. 1911; Ann. d. Phys. **2**. 687. 1900; **35**. 193. 1911; Arch. sc. phys. nat. Genève **32**. 9 u. 19. 1911; Heidelb. Sitzungsber. 1911. Nr. 22. Taf. 7 und 8.

gewundenen Bandes, speziell bei I. Hauptlage, insbesondere, wenn der Tropfen mit Glas bedeckt ist (Fig. 439). Andernfalls erscheint das Band in Form paralleler gerader Lamellen. Nur am freien Rande des Tropfens sind diese Lamellen um 90° verdreht (Fig. 440) und bei konkaver Form der Randkurve ist ihr Abstand oft erheblich vermindert, sofern sie senkrecht dazu verlaufen (Fig. 441), was aber nicht immer der Fall ist.

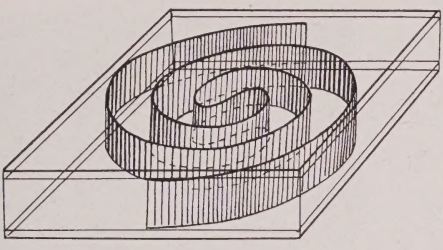


Fig. 439.

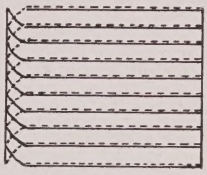


Fig. 440.

Sind die Abstände der Zwillingsbänder sehr gross, so dass man deutlich ihre oberen und unteren Kanten sehen kann, so verschwinden die zwischenliegenden Fäden und Reste von Kern- und Konvergenzpunkten (in der Sehrichtung, (also in Projektion) erscheinenden Fäden), fast das ganze Gebiet

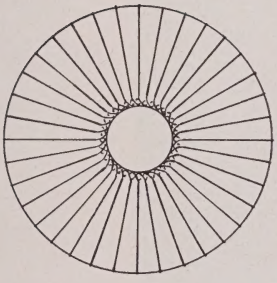


Fig. 441.

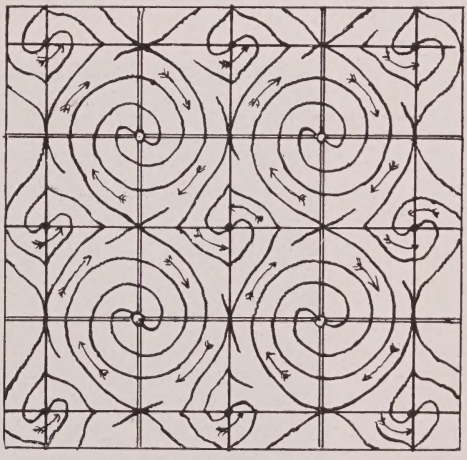


Fig. 442.

zwischen zwei Grenzflächen wird einheitlich halbisotrop, indem sich die Blättchenmoleküle dem Glase anschmiegen, die optische Achse also sich senkrecht zu diesem stellt (S. 296).

Bei ausgedehnten, durch Zusammenfliessen mehrerer Tropfen gebildeten Schichten zeigt sich im einfachsten Falle eine gesetzmässige Anordnung der Spiralen zu einem quadratischen Netz, wie Fig. 442 andeutet.

Die Spiralen, welche ebenso gewunden sind wie die einfacher Tropfen, scheinen (infolge des Restes des axialen Fadens) im Zentrum einen dunkeln Punkt zu enthalten. Ihre Windungen sind (auf der oberen Seite) eingebogen quadratisch und die Lichtablenkung in den Ecken des Quadrats lässt (bei passender Tubusstellung) die dunkeln Zentralpunkte durch

Fig. 443.

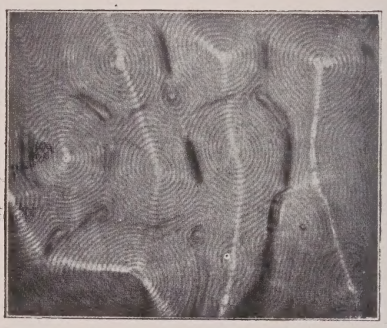


Fig. 444.

gerade dunkle Streifen verbunden erscheinen. Die Bildung dieser Spiralen bedingt wie bei Friktionsrädern, infolge von Reibung, wie die Pfeile andeuten, die Bildung entgegengesetzt gewundener kreisförmiger Spiralen, deren Mitte hell ist. Auf der Unterseite sind diese Spiralen quadratisch, während

Fig. 445.

die Unterseite der vorerwähnten quadratischen Spiralen aus kreisförmigen Spiralen besteht, so dass sich in den Knotenpunkten des Netzes, da wo die untere Schraffierung durchschimmert, eine Kreuzschraffierung zeigt (Fig. 443)[1]. Da sich die oberen und unteren Spiralen in der Mitte decken, während bei

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**. 692. 1900; Phys. Zeitschr. **17**. 249. 1916.

einem einfachen Tropfen (Fig. 429) naturgemäss Kreuzung der Spiralen der Oberseite und der durchschimmernden Spiralen der Unterseite stattfindet, folgt also, dass nicht wie bei Tropfen nach Fig. 429 Ober- und Unterseite gegeneinander verdreht sind. Die Spiralbänder verlaufen in Kegeln von abwechselnd entgegengesetzter Lage ähnlich den konischen Störungen bei schleimig-flüssigen Krystallen (S. 313). Die als helle Brennpunkte er-

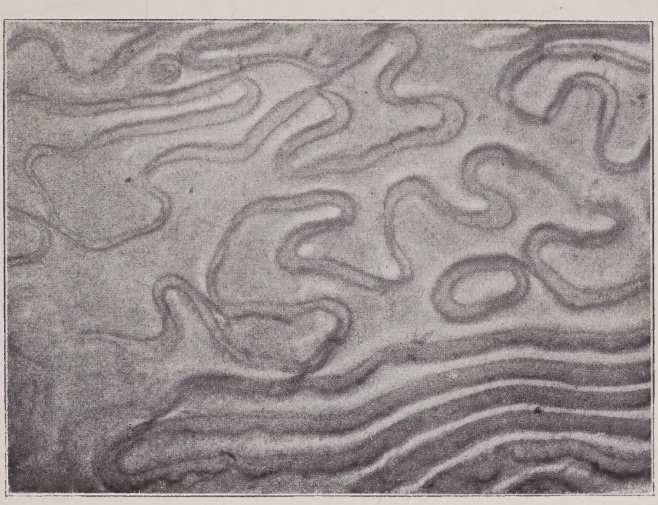


Fig. 446.

scheinenden Mitten der oberen kreisförmigen Spiralen (Basisflächen der Kegel) sind scheinbar durch gerade weisse Streifen verbunden, was durch starke Neigung der Zwillingsbänder an den betreffenden Stellen bedingt ist. Die Fig. 444, eine Photographie stark verzerrter derartiger Bildungen nach der Natur, lässt diese Streifen (sowie die dunkeln) stellenweise deutlich erkennen.

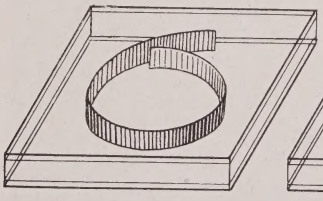


Fig. 447.

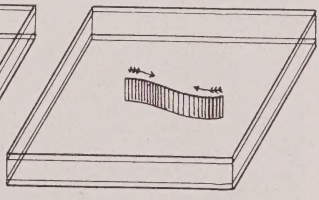


Fig. 448.

Infolge chemischer Änderung des Stoffs bei länger dauerndem Erhitzen verbreitern sich die Abstände der Zwillingsbänder, wie aus der Photographie Fig. 445 zu ersehen ist. Die Moleküle der zwischen ihnen liegenden Massen schmiegen sich dem Glase an, so dass die optische Achse senkrecht zu letzterem wird, wodurch die Zwillingsbänder besonders deutlich werden, wie die Photographie Fig. 446 zeigt, und schliesslich verschwinden die Zwil-

lingsbänder stückweise, so dass zunächst nur einzelne Strecken, die frei in der halbisotropen Schicht endigen und entsprechende Polarisationserscheinungen zwischen gekreuzten Nikols zeigen, übrig bleiben (Fig. 447), die sich aber allmählich verkürzen (Fig. 448) und endlich, indem ihre Länge Null wird, ebenfalls verschwinden, wodurch die ganze Schicht gleichmässig halbisotrop (mit zum Glase senkrechter Achse) geworden ist. Eine solche Schicht hat also ganz die Struktur von Reinitzers „isotroper Flüssigkeit" und die etwa noch vorhandenen Reste von Zwillingsbändern in ihr verhalten sich ganz analog wie Reinitzers „ölige Streifen". Um eine deutlichere Vorstellung des Verlaufs der verkürzten Zwillingsbänder zu geben, füge ich in Fig. 449 noch eine Photographie nach der Natur bei, ebenso wie die vorigen aufgenommen bei einer halbisotropen Schicht einer Mischung von Dibenzalbenzidin und Anisaldazin mit Kolophonium, die längere Zeit erhitzt war und sich dadurch chemisch geändert hatte. Die anderen Figuren 450—452 sind bei einem ähnlichen Präparat, welches statt Anisaldazin Äthoxybenzalaldazin enthielt, in natürlichem Licht

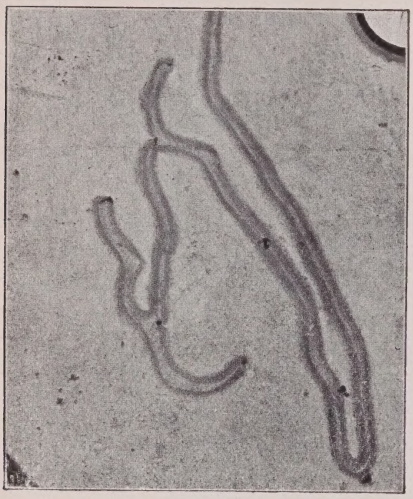


Fig. 449.

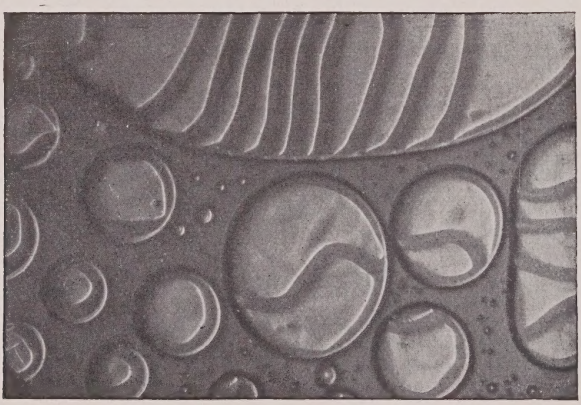


Fig. 450.

aufgenommen [1]). Die Figuren 453 und 454 in polarisiertem Licht, Fig. 455 zwischen gekreuzten Nikols.

Nimmt man etwa 2 Teile Dibenzalbenzidin und 1 Teil Anisaldazin und soviel Kolophonium als nötig ist, einzelne Krystalltropfen zu erhalten, so er-

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. 687. 1900; Flüssige Krystalle 1904. Taf. 9. Fig. 6.

scheinen letztere infolge der zahlreichen (öligen) Streifen (von fast genau gleichmässiger Breite) mehr oder minder fein schraffiert (Fig. 456) oft so fein, dass das Vorhandensein der Schraffierung auch bei stärkster

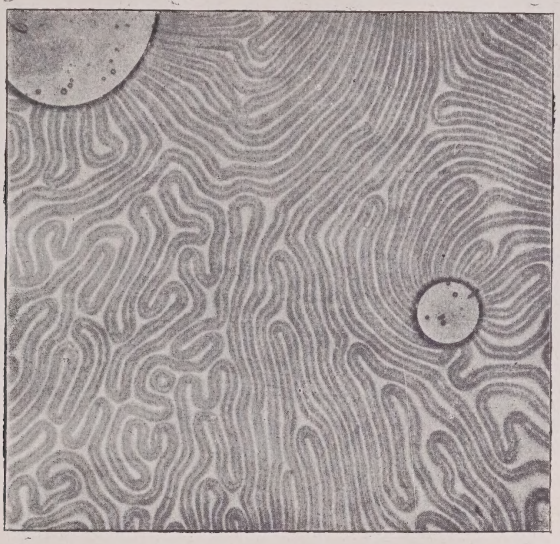


Fig. 451.

mikroskopischer Vergrösserung nur durch das Auftreten von Beugungsfarben erkennbar ist[1]). Betrachtet man einen feinen Lichtpunkt durch ein solches Präparat, so erscheint dieser umgeben von prächtigen ringförmigen Beugungsspektren (innen blau, aussen rot).

Durch Strömung wird die Feinheit der Schraffierung nicht beeinflusst. Kinematographische Aufnahmen werden in der Zeit nach dem Kriege im Handel zu haben sein[2]).

Auch Paraazoxyphenetol mit Copaivasäure gibt schraffierte Tropfen[3]).

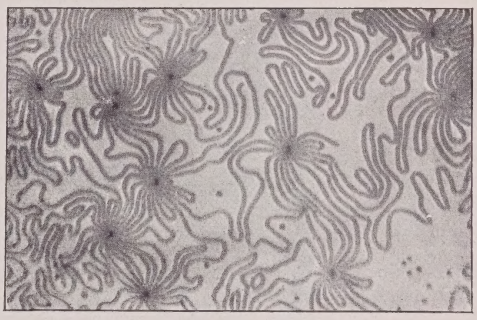


Fig. 452.

Die oben S. 454 erwähnten hellen und dunkeln Streifen (Fig. 444), welche auf plötzlicher Richtungsänderung der Schraffierung beruhen, treten bei den feinschraffierten flüssig-krystallinischen Schichten mit besonderer Deutlichkeit hervor, selbst dann, wenn die

[1]) O. Lehmann, a. a. O., Taf. 29. Fig. 4. Da bei den anzuwendenden Temperaturen gewöhnliche Objektträger leicht zerspringen, verwende ich solche aus Quarz- oder Tempaxglas. Zahlreiche Abbildungen findet man in meinem Buche Flüssige Krystalle 1904. Taf. 27 bis 35.

[2]) Bei der Firma Ernemann-Werke A. G., Photokinowerk, Dresden-A., Schandauerstr. 48.

[3]) Th. Liebisch, Berl. Akad. 36. 870. 1916 berichtet über feine Schraffierung bei Amethystkrystallen, die dadurch verursacht ist, dass gleichdicke Lamellen von rechts- und

Fig. 453.

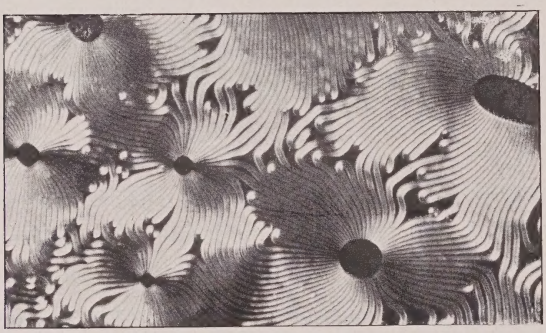


Fig. 454.

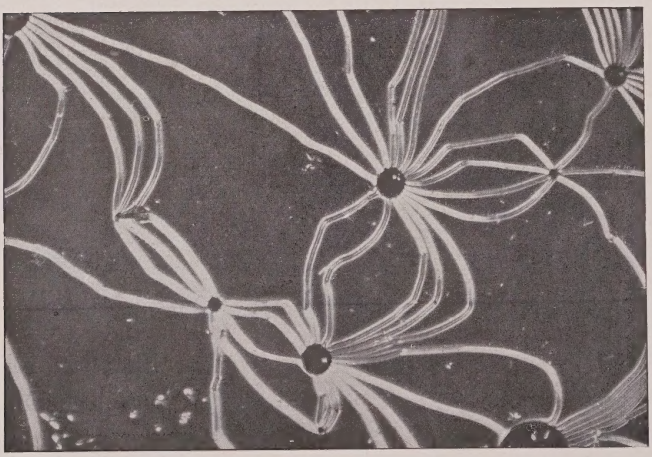


Fig. 455.

linksdrehendem Quarz regelmässig wechselnd zusammengelagert sind. Auf Grund der Bildung gleichdicker regelmässig abwechselnder Lamellen verschiedener Beschaffenheit wurde auch oben S. 349 die Schillerfarben der Cholesterylpräparate erklärt. Vermutlich besteht zwischen diesen Erscheinungen ein Zusammenhang.

Schraffierung selbst nicht mehr sichtbar ist (Fig. 457). Sie bilden Polygonsysteme ganz ähnlich denjenigen, welche oben S. 316 bei den konischen

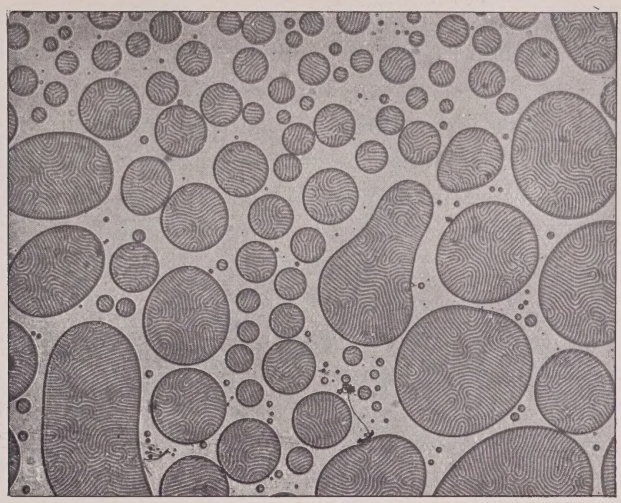


Fig. 456.

Störungen schleimig-flüssiger Krystalle beschrieben wurden, wie Fig. 457 und die Figuren 494—502 erkennen lassen[1]), die sich auf Mischungen beziehen, welche weiter unten S. 468 besprochen werden.

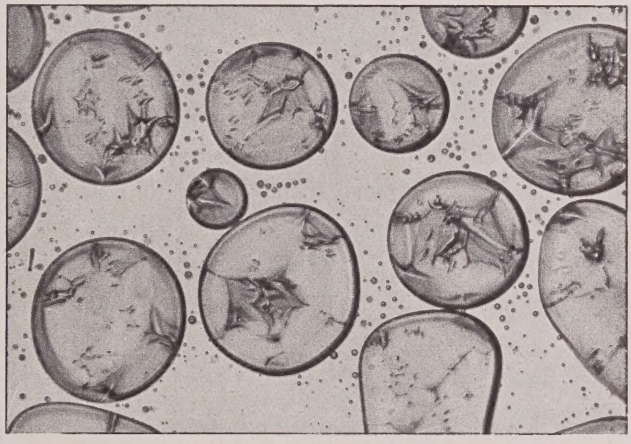


Fig. 457.

44. Wirbelbewegungen in stark verdrehten Tropfen.

Die Art der Strukturänderung infolge der vertikalen Wirbelbewegung (Kontaktbewegung) ist bei stärker verdrehten Schichten krystallinischer Flüssigkeit nicht einfach zu beschreiben, da sie zu scheinbarem Verschwinden

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. 693. 1900.

und Wiederauftreten von Fäden, sowie zur Bildung neuer behofter Fäden führt. Dass solche Fadenbildung spontan erfolgen kann, lässt sich auch bei anderen mechanischen Bewegungen, sowie bei Strukturänderung infolge Erregung eines magnetischen Feldes beobachten. Wahrscheinlich sind die spontan entstehenden Fäden völlig frei von Mutterlauge.

Mischt man einem Krystalltropfen von der Form Fig. 361 S. 421 mehr Cholesterylbenzoat bzw. Abietinsäure bei, so verlängern sich die halben Fäden (Fig. 458) und biegen sich infolge der Wirbelbewegung, welche auf der Ober-

Fig. 458.

Fig. 459.

Fig. 460.

seite des Tropfens nach der Mitte und von hier abwärts gerichtet ist, um, gemäss Fig. 459, so dass in der Mitte die Enden der Fäden, welche bisher an der Oberfläche lagen, nach unten kommen, wie man nicht nur bei Scharfstellung erkennt, sondern auch daran, dass die gelben Sektoren, welche bisher bei oben eingeschaltetem Nikol zu sehen waren, verschwinden und erst wieder sichtbar werden, wenn der Nikol unten eingeschaltet wird.

Weiterhin werden die Fäden zu nahezu geschlossenen windschief verdrehten Schleifen zusammengebogen, wie Fig. 460 zeigt. Die nach innen gelegenen Teile der Schleifen sind oben, die dem Rande zugelegenen unten. Da auf der Unterseite des Tropfens die Wirbelbewegung von der Mitte zum Rande geht, nähern sich die unteren Teile der Fäden dem Rande, während die oberen der Mitte zustreben und sich dort begegnen.

Bei der Begegnung suchen sie Spiralform anzunehmen wie bei Fig. 433, doch von entgegengesetztem Drehungssinn, da sie von der Unterseite kommen.

Fig. 461.

Fig. 462.

Fig. 463.

So entständen hakenartige Umbiegungen wie in Fig. 461, doch richten sich die Fäden infolge der Wirbelbewegung gleichzeitig in die Höhe, weshalb eine hakenartige Verschlingung wie bei Fig. 462 die Folge ist.

Kaum ist diese Verschlingung entstanden, so zerteilt sie sich wieder, da nun die weitere Strömung die Masse nach unten und nach dem Rande führt. Die untere Fadenhälfte kommt gleichzeitig nach oben und strebt der Mitte zu (Fig. 463), so dass wieder dieselbe Anordnung wie bei Fig. 459 entsteht, worauf sich das Spiel wiederholt.

Gleichartige Schleifen entstehen an den Rändern ausgedehnter homogener Schichten, welche in gerader Linie an die Mutterlauge angrenzen, wenn an einem Punkte derselben Kontaktbewegung durch Erhitzen hervorgerufen wird. Man sieht dann einen ringförmig geschlossenen behoften Faden auftreten, welcher aber, wie immer im Falle starker Verdrehung der Struktur, an einer Stelle eine Spitze aufweist, wie Fig. 464 zeigt. Indem sich derselbe ausdehnt, folgt alsbald ein zweiter, dritter usw., welche alle die Spitze nach derselben Seite kehren (Fig. 465). Die eine Seite der Ringe ist durch den Rand derart abgeschnitten, dass die Spitzen gleiche Entfernung von diesem behalten. Sie

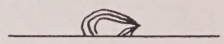


Fig. 464.

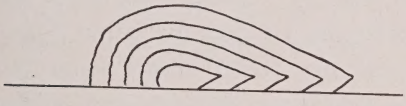


Fig. 465.

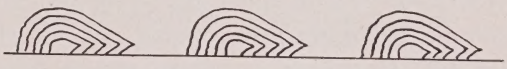


Fig. 466.

scheinen wegen der Vergrösserung der Fäden längs des Randes fortzuwandern. Die Höfe der Fäden nehmen alle gleiche Dicke an (vgl. S. 284 u. 409) und legen sich mit den Höfen dicht aneinander. Wird die Kontaktbewegung an mehreren Stellen des Randes einer homogenen Schicht erregt, so bilden sich entsprechend viele solche ringförmige Fadensysteme, deren Spitzen alle nach derselben Seite gerichtet sind (Fig. 466).

Fortgesetzte Neubildung von Schleifen wie hier kann auch bei den erst beschriebenen einfachen Tropfen auftreten, falls die Menge des Zusatzes ver-

Fig. 467.

Fig. 468.

Fig. 469.

grössert wird. Beispielsweise zeigt Fig. 467 einen Tropfen mit zwei Schleifen, innerhalb deren neue kleinere Schleifen auftreten. Die Fig. 468 und 469 stellen weitere Entwickelungsstufen dieser Struktur dar, welche den Figuren 460 und 463 entsprechen.

Bei zylindrischen Tropfen in Kapillarröhren nimmt die Zahl der parallelen Fäden entsprechend der Länge des Tropfens zu, da deren Abstand durch

die Dicke des Hofes bestimmt ist. Einen solchen Tropfen mit vielen Schichten zeigt Fig. 470. Im zylindrischen Teil ist keine Wirbelbewegung vorhanden, sondern nur an den Enden, wo die krystallinische Flüssigkeit mit der isotropen in Berührung steht, wo also kapillare Ausbreitung möglich ist.

Im polarisierten Licht zeigen sich gelbe Streifen infolge des Dichroismus, welche aber wegen der linsenartigen Lichtbrechung fast schwarz sind, fast parallel den Streifen der Fig. 470 und in gleicher Anzahl, so dass auf jeden

Fig. 470.

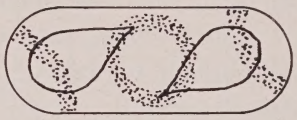


Fig. 471.

Streifen ein dunkles Band entfällt. Sind nur zwei Schleifen vorhanden, so ist der Verlauf der schwarzen Bänder der in Fig. 471 dargestellte, falls das Nikolsche Prisma unter dem Präparat eingeschaltet ist und die kurze Diagonale die Richtung links-rechts hat. Dreht man das Nikolsche Prisma um 90° dem Uhrzeiger entgegen, so wandern die schwarzen Streifen von beiden Seiten gegen die Mitte zu, bis sie die Mitten der bisher hellen Felder einnehmen. Hieraus ergibt sich ein Verlauf der Richtungen stärkster Absorption (der optischen Achsen) wie ihn Fig. 472 darstellt. Schaltet man das Nikolsche Prisma über dem Präparat ein und dreht es in gleichem Sinn um 90°, so ist die Wanderungsrichtung der schwarzen Streifen die entgegengesetzte, also auch die Krümmung der Linien stärkster Absorption wie bei Fig. 473.

Fig. 472.

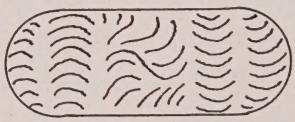


Fig. 473.

Zeichnet man sich die Fig. 472 und 473 auf Rückseite bzw. Vorderseite einer Glasröhre auf, und zwar Fig. 472 so, dass sie durch die Röhre in der gezeichneten Art erscheint, so erkennt man, dass die oberen Kurven sich unmittelbar an die unteren anschliessen, dass also gewissermassen Bänder gleichmässig gestörter Struktur in Schraubenwindungen den Zylinder umhüllen. Nur in der Mitte zeigt sich eine Abweichung entsprechend dem entgegengesetzten Krümmungssinn beider Spiralen.

Bei längeren Flüssigkeitssäulen kommt vor, dass in der Mitte die Fadenenden bis zur Oberfläche reichen und dort im polarisierten Lichte ebenso wie gewöhnliche Kernpunkte von gelben bzw. dunkeln Sektoren umgeben erscheinen, welche in die beschriebenen dunkeln Bänder übergehen.

Bei Fig. 474 sind die Enden der Fäden an der Oberseite, man sieht also die Sektoren bei oben eingeschaltetem Nikol. Dreht man die Kapillare um ihre Achse um 180°, so ist der Anblick der von Fig. 475, man sieht jetzt die Sektoren nur bei unten eingeschaltetem Nikol.

Fig. 474.

Fig. 475.

Ganz wie bei einfachen Tropfen wird die Verdrehung bei Erhöhung der Menge der Beimischung stärker, die Fäden bilden in der Mitte Spiralen von mehreren Windungen wie bei Fig. 476, bei welcher die Fäden nicht selbst gezeichnet sind, sondern nur die Trennungslinien. Ausser diesen Grenzlinien kommen ferner noch gerade feine Linien zum Vorschein, welche quer zur Rohrachse stehen[1]). Ihren Zusammenhang mit den vorigen habe ich noch nicht ermitteln können, ob schon er zweifellos vorhanden ist.

Fig. 476.

Fig. 477.

Dreht man eine Kapillare, in welcher eine Flüssigkeitssäule von der Struktur, Fig. 476, enthalten ist, um 180° um ihre Achse, so ist der Anblick wieder derselbe, doch erscheint der Windungssinn der Spirale umgekehrt, weil sie nun von der Rückseite gesehen wird. Dreht man nur um 90°, so sieht man in der Mitte eine Schleife wie bei Fig. 477, deren Spitze je nach dem Sinne der Drehung nach unten (wie gezeichnet) oder nach oben gekehrt ist, ersteres bei Drehung entgegen dem Uhrzeiger. Ganz wie bei den Tropfen (Fig. 432) sieht man die Spitzen der Schleifen dahin gerichtet, wo die Fäden an der Oberfläche endigen. Diese Enden können dabei, ähnlich wie bei Fig. 462, ineinander gehakt sein[2]).

Die Grenzflächen bilden also auch hier (vgl. S. 455) konische Spiralen. Befinden sich an den Enden der Flüssigkeitssäule in Wirbelbewegung befindliche Schleifen wie bei Fig. 467, so können diese immer neue Streifen erzeugen, die nach der Mitte zuwandern. Die Spirale daselbst dreht sich dann in solchem Sinn, dass alle neu zukommenden Streifen verschwinden, die Gesamtzahl der Streifen also dieselbe bleibt (vgl. Fig. 485 S. 466).

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **52**. 750. 1917.
[2]) Derselbe, Phys. Zeitschr. **12**. 540. Taf. 7. Fig. 21. 1911.

Die Fäden treten nur an den Enden deutlich hervor und es ist schwer, sich eine klare Vorstellung darüber zu machen, wie sie zwischen den Grenzlinien verlaufen. Wahrscheinlich fallen sie in die Grenzflächen, weshalb sie von den Grenzlinien nicht unterschieden werden können. Es kommt aber vor, dass letztere in der Mitte eine Unterbrechung erleiden und dort die Fäden endigen. So waren bei der in Fig. 478 dargestellten gestreiften Flüssigkeitssäule zwei Grenzlinien in der Mitte unvollständig und endigten scheinbar in Fäden, von welchen der linke nach oben umgebogen war, der andere nach unten. Ersterer endigte auf der oberen Oberfläche in einem Konvergenzpunkt, der andere auf der unteren in einem Kernpunkt. Nach einiger Zeit vereinigten sich diese Punkte und nun erschienen die Grenzlinien vollständig, ebenso wie die anderen, von Enden war nichts mehr zu sehen.

Bei der Flüssigkeitssäule, Fig. 479, waren die Schleifen an den Enden symmetrisch und entsandten infolge der Wirbelbewegung hutförmige Schichten gegen die Mitte, wo sie sich bei der Begegnung zerteilten und zu stumpfwinkligen Streifen verbanden, die sich in radialer Richtung der Oberfläche näherten und dort verschwanden.

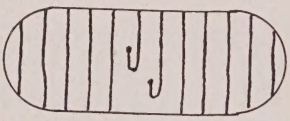


Fig. 478.

Fig. 479.

Auch bei fehlender Wirbelbewegung kann man eine gleichartige Verschiebung der Streifen hervorbringen, indem man die Kapillare im Sinne des Uhrzeigers um ihre Achse dreht. Bei entgegengesetzter Drehrichtung ist auch die Wanderungsrichtung der Streifen die umgekehrte. Soweit sie quer zur Rohrachse sind, kann man sagen, das Wandern erfolgt ganz so, wie das scheinbare Wandern der Gänge einer Schraube, die man um ihre Achse dreht, und zwar auf der linken Seite, so wie bei einer gewöhnlichen Holzschraube (Rechtsschraube) auf der rechten Seite wie bei einer Linksschraube.

In gleicher Weise können wandernde Schichten beim Drehen der Kapillare erhalten werden, wenn das stumpfe Ende der Schleife der Mitte zugewendet[1]) ist, es ist aber stets schwierig sich ein klares Bild über die wahre Form der Fäden zu machen. Die Fig. 480, 481 und 482 geben Photographien solcher, man wird sich aber vergebens bemühen, sich klar zu machen, weshalb z. B. die hellen Brennlinien und dunkeln Fäden in Fig. 481 sich beim Drehen der Flüssigkeitssäule um ihre Achse verschieben wie die Windungen einer Spirale. Man kann wohl Übergangsformen zu solchen Zuständen erhalten, bei welchen Brennlinien und Fäden wirkliche Spiralen bilden (s. a. a. O. Fig. 40),

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **52**, 753, 1917.

aber selbst diese Übergänge führen nicht zur Klärung, weil offenbar durch Lichtbrechung die Formen sich ganz anders darstellen, als ihrer wirklichen Beschaffenheit entspricht.

Die hutförmigen Schichten, Fig. 479 und 482, können so schlank werden, dass sie schliesslich zur Rohrachse parallel werden, d. h. dass z. B. drei zur Achse parallele Brennlinien auftreten, welche sich natürlich bei Rotation der Röhre nicht verschieben, merkwürdigerweise aber auch sonst keine Änderung erleiden, was voraussetzt, dass die wahre Form der Schichten die konaxialer Zylinder sei, die Fäden somit nur als Projektionen von Zylindermänteln aufzufassen seien.

Fig. 480.

Fig. 481.

Fig. 482.

Bei grösserer Menge von Beimischung können noch mehr solcher paralleler Fäden und Brennlinien in gleichen Abständen auftreten, so dass man eine der Rohrachse parallele Schraffierung sieht, die sich ebenfalls beim Drehen der Röhre um ihre Achse nicht ändert.

Durch stärkere Erhitzung können solche gerade Fäden und Brennlinien Spiralform annehmen, worauf dann ihre Windungen beim Rotieren der Rohre wandern. In sehr engen Kapillaren kann man Flüssigkeitssäulen erhalten, die im polarisierten Licht, falls die kurze Nikoldiagonale quer zur Rohrachse ist, gelb und intensiv schattiert erscheinen mit einer einzigen geraden hellen Brennlinie in der Achse, welche sich beim Rotieren der Röhre nicht ändert. Wird das Prisma um 90° gedreht, so erscheinen sie gleichförmig weiss ohne Schattierung und Brennlinien.

Das in Fig. 466 dargestellte Fortwandern der spitzen und stumpfen Enden von schleifenförmigen Fäden am geraden Rande einer ausgedehnten homogenen flüssig-krystallinischen Schicht beruht nur auf einer Rotation der Randschicht um eine zum Rande parallele Achse, wobei die Fäden scheinbar wandern wie die Gewindegänge einer Schraube bei deren Rotation.

Zuweilen entstehen lange Serien solcher Fäden, wie bei Fig. 483, die mit gleichmässiger Geschwindigkeit wandern, um so rascher, je grösser die

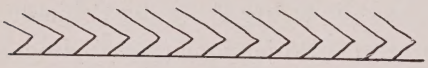


Fig. 483.

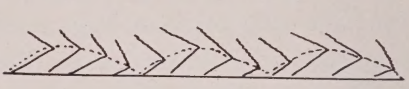


Fig. 484.

Temperaturdifferenz zwischen Unter- und Oberseite. Dabei können sich wellenartige Schwankungen ausbilden, wie Fig. 484 andeutet, welche an die Wellen bei der Bewegung von Cilien erinnern oder an die Wellen bei Getreidehalmen, über welche der Wind hinströmt.

Natürlich ist nicht nötig, dass der Rand der Schicht gerade sei, man kann gleichartige Wanderungen, z. B. am Rande scheibenförmig gepresster, stark verdrehter Krystalltropfen sehen, wie z. B. Fig. 485 andeutet, entsprechend der Struktur der in Fig. 486 photographisch aufgenommenen Tropfen. Die Stelle, wo sich die neuen Fäden mit Spitze bilden, ist bei Fig. 485 unten. Von hier aus wandern auf der rechten Seite die Spitzen nach oben, auf der linken die runden Biegungen, bis beide oben zusammentreffen, worauf von dem Treffpunkt aus der darüber gelegene Teil nach dem Rande abgeschoben wird und dort verschwindet, während die verbundenen unteren Teile sich glatt strecken und der Spirale als neue Windung anschliessen, ohne aber die Zahl der Windungen zu vergrössern,

Fig. 485.

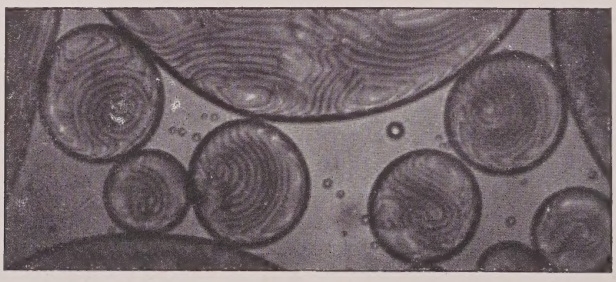


Fig. 486.

da sich die Spirale unter Verkürzung der Fäden wie bei Fig. 476 so dreht, dass die Zahl der Windungen um ebensoviel kleiner wird.

Solche Tropfen mit Spiralschraffierung zeigen namentlich, wenn letztere sehr fein ist, wie bei Fig. 487, zuweilen ein eigentümliches Verhalten, indem die Schraffierung, wie auch bei genannter Figur zu ersehen, von einer Stelle, gewöhnlich von der Mitte aus plötzlich verschwindet und ebenso plötzlich neu auftritt. Dabei zerfällt die Spirale (Fig. 488) in ringförmige Schleifen, die wie Fig. 489 andeutet, gegen den Rand wandern und dort verschwinden. Sobald die letzte verschwunden ist, erscheint sofort die Spirale wieder in ihrer ganzen Ausdehnung.

Fig. 487.

Vermutlich kommen bei diesen Vorgängen nicht allein Wirbelbewegungen der Masse in Betracht, sondern auch fortschreitende Strukturstörungen, wie sie auch bei schleimig-flüssigen Krystallen beobachtet wurden (s. S. 497).

Fig. 488.

Fig. 489.

Die Geschwindigkeit solcher Strukturwellen an sich ist vermutlich eine sehr grosse, vergleichbar mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Longitudinal- und Transversalwellen. Man müsste, um sie zu bestimmen, ermitteln, welche Zeit verfliesst, bis eine etwa durch Verdrehung des Deckglases in einer homogenen tropfbar-flüssig-krystallinischen Schicht eingeleitete Strukturverdrehung sich durch die ganze Dicke der Schicht bis zum Objektträger ausgebreitet hat. Die Messung dieser Zeit durch Erzeugung stehender Schwingungen wie bei Longitudinal- und Transversalwellen ist aber nicht möglich, da eine reflektierte Wellenbewegung nur dann zustande kommen könnte, wenn die Moleküle am Objektträger frei statt fixiert wären, was aber wieder unvereinbar wäre mit der Homogenität der Schicht. Aus der momentanen Wirkung der molekularen Richtkraft, welche die Struktur der flüssigen Krystalle, soweit diese homogen sind, d. h. von festen, gleichartig anisotropen Wänden begrenzt werden, bei beliebiger Strömung, selbst bei sehr rascher Wirbelbewegung, aufrecht erhält, so dass auch empfindlichste optische Prüfung nicht imstande ist, zu ermitteln, ob die flüssig-krystallinische Schicht ruht oder sich in Wirbelbewegung befindet, kann man aber wohl mit Sicherheit schliessen, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strukturwellen eine sehr beträchtliche sein muss.

45. Ellipsoidische Mischkrystalltropfen und deren Zwillinge.

Fein schraffierte Mischkrystalle können auch erhalten werden durch Mischung von Paraazoxyphenetol mit Cholesterylkaprinat und ähnlichen

Substanzen[1]) ohne Zutat von Kolophonium[2]). Da die flüssigen Krystalle des Paraazoxyphenetols kugelrunde Tropfen sind, die des Cholesterylkaprinats dagegen an den Enden zugespitzte Stäbchen, so nehmen die Mischkrystalle ellipsoidische Zwischenformen an, die sich je nach dem Vorwiegen des einen oder anderen Stoffs mehr der Kugel- oder Stäbchenform nähern

Fig. 490.

Fig. 491.

Fig. 492.

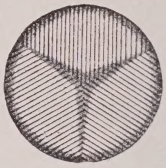


Fig. 493.

(Fig. 490a, b). Diese Mischkrystalle sind in Wirklichkeit wohl richtiger als Schichtkrystalle zu bezeichnen, bestehend aus einem schleimig-flüssig-krystallinischen Kern und einem tropfbar-flüssig-krystallinischen Überzug. Der Übergang zwischen Kern und Überzug scheint allerdings kein sprungweiser zu sein.

Ganz wie die reinen stäbchenförmigen Krystalle (S. 329) vermögen auch diese Zwillinge, Drillinge, Vierlinge und noch kompliziertere polysynthetische Zwillinge zu bilden, wofür die Figuren 491, 492 und 493

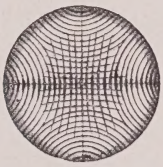


Fig. 494.

Fig. 495.

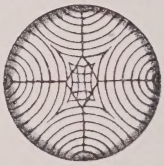


Fig. 496.

einige Beispiele bieten. Die Zwillingsgrenzen sind die Orte, wo verschiedene Schraffierungsrichtungen zusammenstossen, d. h. sie sind identisch mit den am Schluss von § 42 S. 459 erwähnten Polygonsystemen, sowie mit den Polygonsystemen der schleimig-flüssigen Krystalle mit konischen Störungen (Fig. 494, 495 und 496).

Die Zusammensetzung der Zwillinge kommt deutlich zum Ausdruck, wenn sie unter Anwendung starker Vergrösserung zwischen gekreuzten Nikols bei eingeschobenem Gipsblättchen beobachtet werden, wobei Additions- und Subtraktionsfarben auftreten, die durch die Zwillingsgrenzen geschieden sind (Fig. 497, 498, 499 und 500).

---

[1]) Besonders geeignet ist eine Mischung von Cholesterylchlorid und Cholesterylcinnamylat.

[2]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**. 689. 1900; Phys. Zeitschr. **7**. 578. 1906.

Besonders gut eignet sich zum Studium eine Mischung von 4 Teilen Cholesterylkaprinat und 6 Teilen Paraazoxyanisol bei Verwendung meines

Fig. 497.

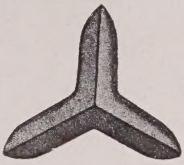


Fig. 498.

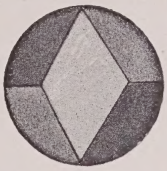


Fig. 499.

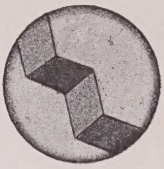


Fig. 500.

Mikroskops für thermische Analyse[1]), welches ermöglicht, die Temperatur beliebig lange durchaus konstant zu halten (S. 342). Die Schraffierung

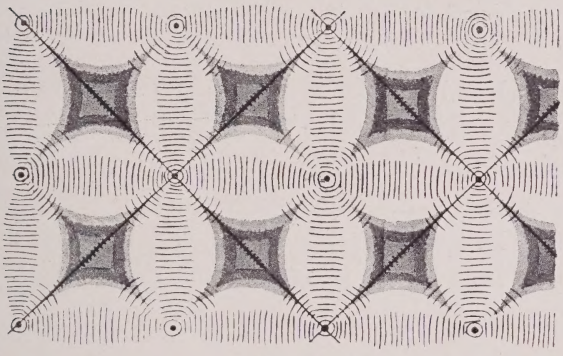


Fig. 501.

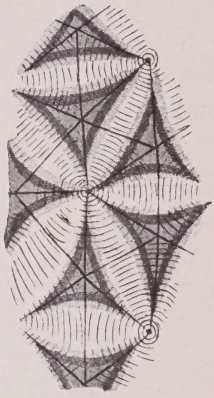


Fig. 502.

(Fig. 501 und 502) ist im allgemeinen wie bei Fig. 457, S. 459 so fein, dass sie sich nur durch das Auftreten von Beugungsfarben[2]) kundgibt.

46. Quellung flüssiger Krystalle, Myelinformen.

Saugt man flüssig-krystallinisches Ammoniumoleathydrat mit etwas Alkohol in eine sehr enge Kapillare erwärmt und lässt wieder abkühlen, bis flüssige Krystalle erscheinen, so zeigen sich bei Betrachtung zwischen gekreuzten Nikols der Achse parallele Interferenzstreifen entsprechend der oben (S. 301) besprochenen Erscheinung der „Anschmiegung", woraus folgt, dass die optische Achse überall senkrecht zur Wandung, also radial gerichtet ist. Legt man ein kleines Stückchen der Röhre, welches ganz mit flüssig-krystallinischer Masse gefüllt ist, in (ammoniakhaltiges) Wasser, so quillt die Masse an beiden Enden

[1]) O. Lehmann, Das Krystallisationsmikroskop 1910. 72.

[2]) Die Farben sind bei diesen und den vorigen Figuren nur durch verschiedenes Grau angedeutet. Wirklich kolorierte Abbildung findet man in meiner Abhandlung in den Ann. d. Phys. 2. 649. 1900. Fig. 158—168.

heraus in Gestalt zylindrischer „Myelinformen“[1]) mit gleichartigen optischen Eigenschaften. Zwischen beiden Hydraten tritt eine Grenzschicht von unregelmässiger Struktur auf.

Die Quellung wurde früher zu den Kapillaritätserscheinungen gerechnet. Kolloidale Stoffe wie Leim, Tragant usw. sollten Wasser in ihre Poren eindringen lassen wie etwa in Fliesspapier durch Kapillarität Wasser eingesaugt wird. Auch Ton quillt mit Wasser auf und zieht sich beim Austrocknen wieder zusammen. Kautschuk quillt in flüssiger Kohlensäure und nimmt sein früheres Volumen an, wenn diese verdunstet.

Am sorgfältigsten studiert wurde die Quellung bei Stärke. Nägeli[2]) kam zu dem Ergebnis, die Stärkekörner seien Aggregate wasserundurchdringlicher doppeltbrechender krystallinischer Micellen mit zwischengelagertem Wasser (ähnlich Pfeffer, welcher die festen Partikelchen Tagmen nennt). Die Quellung soll sich erklären durch Eindringen von Wasser zwischen die Micellen.

Indes zeigt sich Quellung auch bei festen Krystallen, speziell Eiweisskrystallen[3]) und Blutkrystallen (Hämoglobin)[4]).

Nach L. Hermann[5]) besteht das geronnene Blutfibrin aus optisch einachsigen Fasern. Auch die meisten tierischen organisierten Stoffe bestehen aus einachsigen Fibrillen. Ein parallelfaseriges Bündel solcher ist am stärksten quellbar senkrecht zur Achse. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Krystallen sind diese Stoffe unlöslich.

---

[1]) Die Bezeichnung stammt von R. Virchow (Virchows Archiv **6**. 571. 1854), welcher solche Formen bei in Wasser ausgetretenem Nervenmark beobachtete, ohne deren Entstehung erklären zu können, da damals die flüssigen Krystalle noch nicht bekannt waren. Man deutete sie zunächst als schlauchartige Niederschlagsmembrane; siehe O. Lehmann, Molekularphysik, **1**. 523. 1888. Insbesondere von G. Quinke wurde diese Ansicht weiter vertreten, sogar nach Auffindung der flüssigen Krystalle s. Wied. Ann. **53**. 630. 1894. Weitere Literatur: F. W. Beneke, Studien über . . . Gallenbestandteile, Giessen 1862; C. Neubauer, Arch. f. path. Anat. **36**. 303. 1866; J. Gad, Arch. f. Anat. u. Physiologie 1878. 181; 1890. 53; G. Quincke ebenda **19**. 129. 1879; E. Brücke, Wien. Sitzb. **79**. (3) 267. 1879; A. Famintzin, Bull. Ac. St. Pétersb. **29**. 414. 1884; Brockbank, Gall Stones, 1893; O. Lehmann, Wied. Ann. **56**. 771. 1895; Ann. d. Phys. **19**. 22. 407; **20**. 63. 1906; Die scheinbar lebenden Krystalle, Esslingen 1907; T. C. Eve, British med. Ass. 1907; Ch. P. White, Medical Chronicle March 1908; O. Lehmann, Arch. f. Entwickelungsmechanik **21**. Heft 3. 1906; **26**. 483. 1908; Verh. d. d. phys. Ges. **10**. 321. 1908; Biolog. Zentralbl. **28**. 481. 1908; Phys. Zeitschr. **14**. 1128. 1913; Prometheus **25**. 1. 1913; Sitzb. d. Heidelb. Akad. 1913. Nr. 13; Biochem. Zeitschr. **63**. 74. 1914. Ann. d. Phys. **48**. 177. 1915.

[2]) C. Nägeli, Die Stärkekörner, Zürich 1858; Theorie der Gärung, München 1879; Nägeli u. Schwendener, Das Mikroskop, 2. Aufl. Leipzig 1877.

[3]) Literatur in O. L. Molekularphysik **1**. 550. 1888; Schimper, Zeitschr. f. Krystallogr. **5**. 131. 1881; St. Bondzynski u. L. Zoja, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **19**. 1. 1894.

[4]) A. Rollet, Sitzb. d. Wien. Akad. **46**. (2). 65. 1862; H. Przibram, Naturw. Rundschau **21**, Nr. 47. 48. 49. 1906.

[5]) L. Hermann, Allgemeine Muskelphysik, Handbuch der Physiologie **1**. (1). 253. 1879.

Giesst man nach V. v. Ebner[1]) Leimlösung auf eine ebene Glasplatte und lässt sie eintrocknen, so ist die so entstandene Membran einachsig doppeltbrechend und die optische Achse steht senkrecht zum Glase. Schneidet man ein kreisförmiges Stück davon aus und legt es in Wasser, so nimmt es sehr bedeutend an Dicke zu, verhältnismässig wenig aber in der Richtung des Durchmessers, d. h. es ist am stärksten quellbar in der Richtung der optischen Achse. Leimfäden sind optisch negativ, Fäden aus Kirschgummi dagegen positiv.

K. Künkel[2]) beobachtete in frischem Schneckenschleim eine Menge kleiner spindelförmiger oder länglich runder Körperchen, die sowohl an der Luft wie auch in Berührung mit Wasser schnell aufquellen und bersten. Essigsäure und Alkalien bringen sie (unter Trübung ihres Inhaltes) ebenfalls zum Platzen. In Wasser von 18—20° C quellen sie sehr rasch ganz gewaltig auf. Wird dann angewärmtes Wasser beigegeben, so nehmen sie plötzlich Kugelgestalt an und platzen später. Das Produkt ist schleimig und quillt nach dem Eintrocknen wieder auf[3]).

Eine neuere Ansicht bringt die Quellung in Zusammenhang mit dem osmotischen Druck, welcher nach J. H. van t'Hoff gleich dem Gasdruck derselben Substanzmenge im Gaszustand ist. Die Osmose setzt das Vorhandensein von Zellen voraus, deren Wände halbdurchlässig sind und deren Inhalt, eben die Substanz, die den osmotischen Druck ausübt, von Wasser verschieden ist. Für manche organisierte Körper mag dieselbe zutreffen, bei den hier in Betracht kommenden Stoffen fehlt aber die genannte Struktur.

Bringt man zu Kryställchen von Dioxychinonparadikarbonsäureester etwas Anilin, so schwellen sie alsbald beträchtlich an und verwandeln sich in eine Pseudomorphose der Anilinverbindung (Molekularphysik **1**. 546. 1888). Diese und ähnliche Beobachtungen und bekannte Tatsachen, z. B. das Quellen von Anhydrit, gaben mir Anlass zur Aufstellung der Ansicht (a. a. O. 547), die Quellung beruhe auf lockerer chemischer Bindung des Wassers, d. h. auf Bildung eines wasserreicheren Hydrats unter Aufzehrung des (leichter löslichen) wasserärmeren. Derartige Aufzehrungsvorgänge hatte ich vielfach beobachtet in Zusammenhang mit meinen Studien über die „Umwandlungstemperatur", denn die Dissoziation wasserhaltiger Salze zeigte grosse Ähnlichkeit mit polymorphen Umwandlungen, die sich ebenfalls unter Aufzehrungserscheinungen vollziehen, wenn ein Lösungsmittel zugegen ist[4]). Ich deutete diese Erscheinungen anders als die Lehrbücher jener Zeit, nämlich so, dass die Ursache die grössere Löslichkeit der aufgezehrten Substanz sei, analog

---

[1]) V. v. Ebner, Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organischer Substanzen, Leipzig, W. Engelmann 1882.

[2]) K. Künkel, Zur Biologie der Lungenschnecken, Heidelb. 1916.

[3]) Nach Semper, Dissert. 1856 sollen diese Körperchen Zellkerne sein.

[4]) O. Lehmann, Molekularphysik **1**. 662. 1888.

Kirchhoffs[1]) Betrachtung über die Dampftensionen von Wasser und Eis[2]). Heute ist diese Auffassung die allgemein angenommene.

Sowohl bei den Dissoziationserscheinungen wie bei den polymorphen Umwandlungen fand sich weiter die Tatsache, dass die neuen Moleküle in regelmässiger Orientierung gegen die früher vorhandenen auftreten, so dass unter Umständen der Umwandlungsvorgang schwer erkennbar wird, indem sich die Lage der Auslöschungsrichtungen der Krystalle nicht ändern. Eine grosse Zahl derartiger Aufzehrungserscheinungen sind in neuerer Zeit gefunden worden, wobei man ebenfalls an Quellungserscheinungen dachte. Zeolithe z. B. sollten Wasser aufnehmen oder abgeben können ohne ihre Struktur zu ändern[3]).

Wenn nun schon bei festen durchsichtigen Krystallen Aufzehrungserscheinungen als Quellung gedeutet werden können, so wird es möglich sein, die ganz analogen Quellungserscheinungen bei Ammoniumoleathydrat ebenfalls als Aufzehrungserscheinungen unter regelmässiger Orientierung der beiden Hydrate zu deuten.

Gegenüber der gewöhnlichen Quellung von gallertartigen Körpern, z. B. Stärke, besteht der wesentliche Unterschied, dass die flüssigen Krystalle ebenso homogen sind wie andere Flüssigkeiten, während die Gallerten ein schwammartiges Gerüst fester Substanz darstellen, dessen Poren mit Flüssigkeit erfüllt sind[4]).

In beiden Fällen findet ein Eindringen der Flüssigkeit statt; indes nicht eine Diffusion wie bei Mischung indifferenter Flüssigkeiten, sondern chemische Bindung, d. h. zunächst an der Oberfläche Bildung neuer, wasserhaltiger Moleküle, die sich aber alsbald wieder zersetzen, indem sie Wasser an die tiefer gelegenen Moleküle abgeben und sich von neuem bilden durch Wasseraufnahme aus der Lösung. Infolge dieser chemischen Änderung der Moleküle, welche durch die molekulare Richtkraft nichtsdestoweniger gezwungen werden, sich in regelmässiger Stellung unter die übrigen einzulagern (wie das optische Verhalten der quellenden Substanz beweist), entsteht aus chemischer potentieller Energie, direkt Bewegungsenergie, ganz ebenso wie bei der polymorphen Umwandlung von Protokatechusäure, Chinondihydroparadikarbonsäureester oder Azophenetol[5]), doch in stärkerem Masse, weil die Grenzfläche zwischen den verschiedenartigen Molekülen, entsprechend ihrer grossen Zahl eine ungemein grosse Ausdehnung hat. Es handelt sich nicht mehr um eine Oberflächenerscheinung wie beim

[1]) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **113**. 206. 1858.

[2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallogr. **1**. 97. 1877. Molekularphysik **1**. 535. 594. 662. 1888; Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911. 86.

[3]) F. Rinne, Fortschritte d. Mineralogie **3**. 159. 1913. S. ferner S. 505, Anm. 3.

[4]) O. Lehmann, Molekularphysik **1**. 525. 1888.

[5]) Derselbe, Wied. Ann. **25**. 173. 1885; Ann. d. Phys. **21**. 384. 1906.

Wachstum der Krystalle durch Apposition, sondern, da die Mischung der Molekülarten eine so innige ist, dass sichtbare Grenzflächen nicht mehr hervortreten, um Wachstum durch Intussuszeption und um Kraftwirkung aus dem ganzen Innern des Stoffs wie bei analogen Vorgängen bei Organismen.

Auffällig ist allerdings, dass Quellung von Ammoniumoleathydrat auch in anderen Flüssigkeiten als Wasser eintreten kann [1]), z. B. Petroleum, Azetal usw. Die flüssigen Krystalle des Paraazoxyzimtsäureäthylesters zeigen die Quellung besonders deutlich in Monobromnaphthalin, gleichfalls aber auch in zahlreichen anderen Lösungsmitteln [2]), z. B. Petroleum, was sich nur deuten lässt, wenn für derartige lockere chemische Verbindungen die chemische Natur von geringer Bedeutung ist.

Mit den normalen schleimig-flüssigen Krystallen des neutralen Ammoniumoleathydrats sind die Myelinformen durch stetige Übergänge verbunden.

Stellt man eine Lösung in Alkohol mit immer grösserem Gehalt an Wasser oder besser (aus den schon erwähnten Gründen) an wässerigem Ammoniak her, so runden sich die Ecken der beim Abkühlen sich aus-

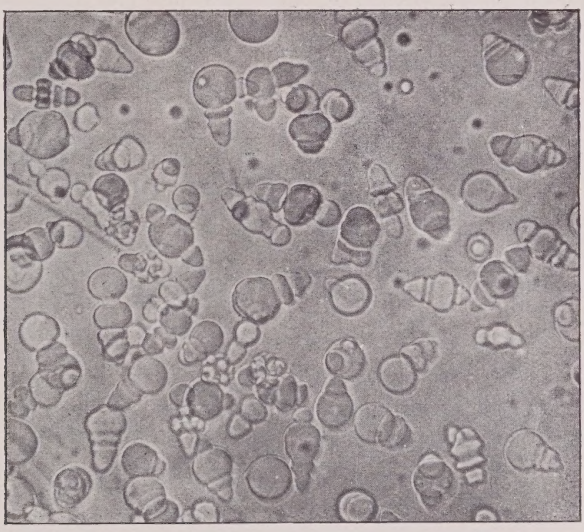


Fig. 503.

scheidenden Krystalle mehr und mehr ab, während gleichzeitig die Individuen kürzer und dicker werden (Fig. 503). Waren anfänglich die Krystalle wegen ihres der Mutterlauge nahe gleichen Lichtbrechungsquotienten in natürlichem Licht kaum sichtbar, so treten mit steigendem Wassergehalt der Lösung ihre Umrisse immer deutlicher hervor, so dass die Anwendung

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **56**. 771. 1895; Flüssige Krystalle 1904. 257.
[2]) Derselbe, Ann. d. Phys. **19**. 22. 407. 1906.

gekreuzter Nikols zur Sichtbarmachung überflüssig wird. Ihre Auslöschung zwischen letzteren wird schliesslich anormal, insofern sich an einzelnen Stellen Fächerstruktur herstellt, augenscheinlich infolge des Bestrebens der blättchenförmigen Moleküle, sich der gekrümmten Oberfläche parallel zu richten. Geht die puppenförmige Gestalt gar in Kugelform über, so wird die Struktur eine völlig sphärolithische; die Kugeln zeigen in jeder Stellung zwischen gekreuzten Nikols das schwarze Kreuz der Sphärokrystalle. Unter Umständen, doch keineswegs in der Regel, sind dieselben hohl, d. h. die flüssig-krystallinische Masse erscheint als Überzug auf einem durch isotrop-flüssige Mutterlauge gebildeten Kern. Wenn man alkoholische Lösung des Ammoniumoleats, in welcher sich vereinzelte flüssige Krystalle abgeschieden haben, unter ein flachuhrglasförmiges Deckglas (die konkave Seite nach oben) bringt und nun Salmiakgeist herumfliessen lässt, so entstehen infolge von Kontaktbewegung Vorwölbungen der alkoholischen Lösung in das Ammoniak hinein, an welchen lebhafte Mischung der beiden Flüssigkeiten durch Diffusion stattfindet. Unmittelbar an der Grenze vermag sich die in das Ammoniak hineindiffundierte alkoholische Lösung zu halten. Indem sie aber weiter vordringt und sich mehr mit Wasser mischt, wird das Ammoniumoleat in Form sehr kleiner puppenartiger flüssiger Krystalle niedergeschlagen. Es sind deren nur wenige, da sich die Lösung nur schwer mit dem Ammoniak mischt. Umgekehrt dringt Ammoniak in die vorgewölbte Stelle der alkoholischen Lösung ein und veranlasst, dass sich ein Niederschlag von flüssigen Krystallen bildet, die sich zu einer halbisotropen Rindenschicht vereinigen, indem sich alle Molekülachsen senkrecht zur Oberfläche stellen. So entsteht ein Anfang zu einer Art von hohler Myelinform, deren Inneres mit alkoholischer Mutterlauge gefüllt ist. Bei weiterem Vordringen des eindiffundierten Wassers, welches durch Strömungen infolge von Kontaktbewegungen gefördert wird, kommt dasselbe in Form von Tropfen zur Ausscheidung, die sich ebenfalls mit einer flüssig-krystallinischen Haut umkleiden (vgl. S. 302).

Zwischen gekreuzten Nikols zeigen solche kugelförmigen Tropfen natürlich ein schwarzes Kreuz wie Sphärokrystalle, doch entspricht ihre Interferenzfarbe keineswegs der Dicke, da sie ja nicht durch den isotrop-flüssigen Inhalt, sondern nur durch die dünne krystallinische Haut bedingt ist. Zuweilen erscheinen deshalb nebeneinander befindliche Tropfen von annähernd gleicher Dicke in ganz verschiedenen Farben, wie schwarz (isotrop), grau, weiss, gelb, rot usw. oder mit mehreren farbigen Ringen[1]).

Ch. P. White[2]) erhielt solche Kugeln auch beim Erhitzen von Cholesterin mit Glyzerin, Phosphorsäure, Cetylalkohol, Mono- oder Dipalmitin; ferner durch Vermischen der Lösungen von Alkalien mit Fettsäuren oder

[1]) O. Lehmann, Biolog. Zentralbl. 28. 517. 1908; Verh. d. d. phys. Ges. 10. 326. 407. 1908.

[2]) Ch. P. White, Medical Chronicle, March 1908.

Cetylalkohol oder durch Eintragen eines Gemisches von Cholesterin und Fettsäure in Wasser. Besonders geeignet fand ich ein Gemisch von Stearinsäure, Palmitinsäure, Cholesterin und Glyzerin, bei welchem man die nachträgliche Umhüllung der anfänglich isotropen Tropfen mit flüssig-krystallinischer Haut beim Abkühlen deutlich verfolgen kann. Ein schwarzer Tropfen kann plötzlich weiss werden (mit schwarzem Kreuz), wenn er mit einem frei in der

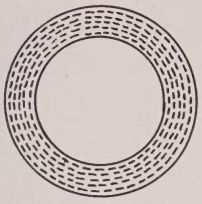


Fig. 504.

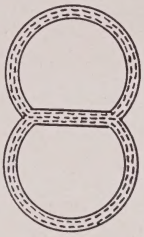


Fig. 505.

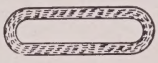


Fig. 506.

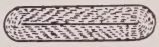


Fig. 507.

Flüssigkeit ausgeschiedenen flüssigen Krystall oder mit einem andern bereits überzogenen Tropfen in Berührung kommt. Besonders schöne Kugeln dieser Art erhält man auch beim Abkühlen heisser Lösungen von Cholesterin mit Cetylalkohol oder Elaidinsäure in sehr wenig Alkohol. Bei der Ausscheidung geraten sie in lebhafte Bewegung, die wohl eine Folge der durch die Aus-

Fig. 508.

scheidung bedingten lokalen Änderung der Zusammensetzung der Lösung ist, welche Oberflächenspannungsdifferenzen und deshalb Kontaktbewegung, wie bei Kampfer auf Wasser, zur Folge hat. Sie erinnert an die Brownsche Molekularbewegung [1]).

[1]) Auch bei der Bildung von Myelinformen in Wasser, wobei Wachstum und Auflösung beständig wechseln, zeigen sich zuweilen heftige Bewegungen, die wohl gleiche Ursache haben.

Bei Ammoniumoleathydrat entsteht durch Zusammenfliessen zahlreicher Tropfen eine schaumige Masse, deren Schaumwände halbisotrope flüssig-krystallinische Lamellen sind, während der Inhalt der Zellen im wesentlichen aus wässeriger Seifenlösung besteht (Fig. 504, 505, 506 und 507).

Fig. 509.

Verwendet man an Stelle der alkoholischen Lösung reines flüssig-krystallinisches Ammoniumoleathydrat, so finden im Grunde genommen dieselben Diffusionsvorgänge statt, doch beschränken sie sich auf die nächste Nähe der Grenzfläche und geben sich nur kund durch die Wirkung, dass sich an

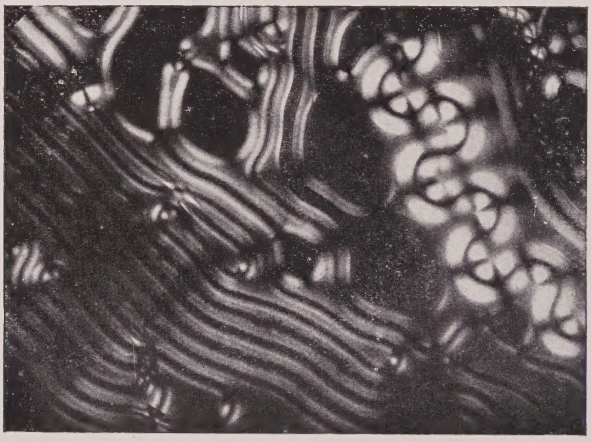


Fig. 510.

letzterer wasserreicheres Hydrat bildet, welches (aber nicht stetig) in das vorhandene übergeht und infolge des erläuterten Wachstums durch Intussuszeption, d. h. durch Auseinanderdrängen der Moleküle infolge Wirkung der Gestaltungskraft, in Gestalt zylindrischer Myelinformen hervortritt, die

sich infolge ungleichen Wachstums an verschiedenen Stellen gewöhnlich mannigfach verbiegen (Fig. 508). Die Photographien Fig. 509 bzw. 510 zeigen dieselben Myelinformen, erstere im natürlichen Licht, letztere zwischen gekreuzten Nikols.

Für die Natur der Myelinformen als Mischkrystalle spricht auch der häufig zu beobachtende geschichtete Bau (Fig. 511), der nur auf eine verschiedene Beschaffenheit der nach und nach entstandenen Schichten zurückgeführt werden kann. Da diese Schichten überall gleiche Dicke haben, obschon doch die Myelinform beständig wächst, folgt, dass sich nicht einfach wie bei gewöhnlichen geschichteten Mischkrystallen die späteren Schichten auf die früheren anlagern, sondern dass das Gebilde durch Eindringen der Wassermoleküle (Quellung, Innenaufnahme) wächst, ganz ähnlich wie Stärkekörner und andere organisierte Körper.

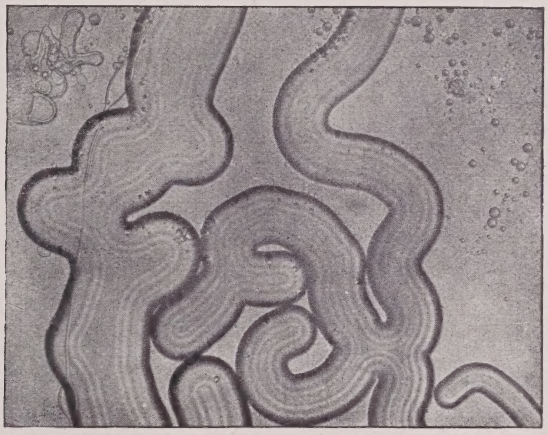


Fig. 511.

Kommen die Myelinformen oben und unten in Berührung mit dem Glas, so richten sich dort die Molekülachsen senkrecht zu letzterem; die Masse schmiegt sich, soweit sie das Glas berührt, als homogene halbisotrope Schicht an dieses an, erscheint also zwischen gekreuzten Nikols dunkel, nur die Ränder zeigen auf dem Querschnitt Fächerstruktur, wie ich schon früher angedeutet habe (Fig. 512). Leicht entsteht hierdurch die Täuschung, es handle sich um eine mit isotroper Flüssigkeit gefüllte Blase. Bei grösseren Exemplaren, wie sie sich bilden, wenn man dem Ammoniumoleat Alkohol zusetzt, oder wenn man ausserdem linolsaures Ammoniak beimischt, welches gleichartige flüssige Krystalle sowie Myelinformen bildet, kann man zwischen gekreuzten Nikols in dieser scheinbaren isotropen Flüssigkeit „ölige Streifen“ und „konische Strukturstörungen“, wie Fig. 513 zeigt, wahrnehmen, welche die Natur des Innern der Myelinformen deutlich offenbaren. Man kann sich auch nach Abnehmen des Deckglases durch Zerren mit der Präpariernadel

davon überzeugen, dass der Inhalt wirklich gallertartige (bis schleimige) Konsistenz hat.

Als flüssige Krystalle besitzen die Myelinformen ein beträchtliches Selbstreinigungsvermögen. Man kann z. B. dem Ammoniumoleat oder

Fig. 512.

dem Ammoniak die verschiedensten Anilinfarben zusetzen, ohne dass die daraus entstehenden Myelingebilde Farbe aufnehmen. Fertige Myelinformen färben sich in ammoniakalischer Lösung von Methylenblau selbst bei grosser

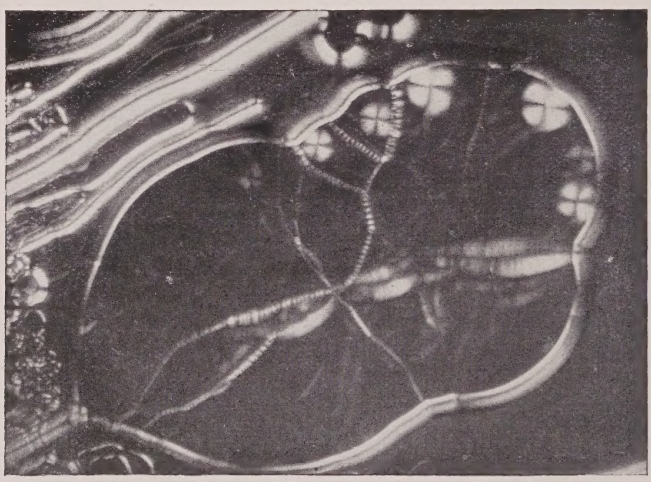


Fig. 513.

Konzentration des Farbstoffs nur langsam und sehr schwach blau. Bilden sie sich aber in solcher Lösung, so nehmen sie unter gleichzeitiger Entfärbung derselben intensiv rein blaue Färbung an. (Die Färbung der Lösung ist mehr violett.) Augenscheinlich bildet sich eine neue Verbindung,

welche zwar nicht oder nur in geringem Masse imstande ist, in die flüssigen Krystalle hineinzudiffundieren, die sich aber in beträchtlichem Masse einlagern kann, wenn sie fortdauernd während des Wachstums durch die Adsorptionskraft der Krystalle an diesen festgehalten wird. Noch auffallender ist die Wirkung, wenn man bei Herstellung der Myelinformen an Stelle von reinem Ammoniak die (nahezu farblose) Lösung von Gentianaviolett in Ammoniak verwendet. Die neu entstehenden Myelinformen färben sich intensiv violett, obschon beide Lösungen, in deren Mischzone sie sich bilden, ungefärbt sind. Da die Bildung der Formen durch geringe Mengen solcher Farbstoffzusätze wenig beeinträchtigt wird, empfehlen sich diese namentlich bei Demonstration der Erscheinungen, da die intensiv gefärbten Gebilde auf dem farblosen Grunde sehr scharf hervortreten[1]). Grössere Mengen des Zusatzes wirken allerdings störend und hindern schliesslich die Bildung von Myelinformen.

Bis zu gewissem Grade können die Myelinformen auch ricinolsaures Ammoniak, welches gleiche flüssige Krystalle wie das ölsaure und das linolsaure bildet, aufnehmen; bei grösserem Prozentgehalt hört aber die Bildung der Myelinformen auf, wie zu erwarten, da das ricinolsaure Ammonium für sich allein keine Myelinformen zu bilden vermag, vermutlich deshalb, weil es in wässerigem Ammoniak zu leicht löslich ist.

Bei Projektion erscheinen die Myelinformen immer gelblich auf weissem Grunde. Es scheint sich dabei um eine Art Lichtzerstreuung wie bei dem Tyndalleffekt zu handeln, der durch die von der Parallelität stark abweichende Lagerung der Moleküle bedingt sein dürfte, möglicherweise auch durch wechselnden Wassergehalt an verschiedenen Stellen.

Bei immer länger dauernder Einwirkung von Wasser (besser Ammoniak) geht schliesslich der Zusammenhang der Moleküle in den Myelinformen verloren; sie zerfallen, wie schon oben bemerkt, in eine kolloidale Seifenlösung. Durch Zusatz von Salzen (Salmiak, Bromammonium) und eventuell etwas Alkohol kann man aus solchen Lösungen puppenartige Gebilde niederschlagen, die als hohle flüssige Krystalle zu bezeichnen sind, deren Inneres von isotroper Flüssigkeit erfüllt ist. Es scheiden sich erst Tröpfchen konzentrierter Oleatlösung aus, auf deren Oberfläche sich infolge fortgesetzter Elektrolytwirkung eine halbisotrope flüssig-krystallinische Haut bildet. (Zellen mit flüssig-krystallinischen Wänden s. S. 303 u. 475).

Unter Umständen erhielt ich auch am einen Ende kolbenartige, am andern stetig oder staffelförmig verjüngt auslaufende, gewöhnlich kommaförmige Gebilde. Die näheren Bedingungen konnte ich noch nicht ermitteln,

---

[1]) G. Quincke beobachtete a. a. O. ebenfalls die Aufnahme von Methylenblau, schrieb dieselbe aber dem hypothetischen Ölsäureüberzug zu, da Ölsäure aus wässeriger Lösung die Farbe aufnimmt.

es scheint sich um Myelinformen zu handeln, deren Struktur durch fremde Beimischungen stark gestört ist[1]).

Ganz ähnlich dem Ammoniumoleathydrat verhält sich hinsichtlich der Bildung der Myelinformen das damit mischbare Lecithin[2]) und wohl auch dessen Spaltungsprodukt, das Cholin (Trimethylbetaoxyäthylammoniumhydroxyd), die Muttersubstanz des Neurins.

Weiter zeigt das Protagon ähnliche Erscheinungen. Es ist ein Gemenge von mindestens drei Stoffen, dem Phrenosin (Cerebrin oder Cerebron?), Kerasin (Homocerebrin) und Sphingomyelin[3]).

Das Phrenosin kann in dünnen, durchsichtigen, meist annähernd rechteckig begrenzten Krystalltäfelchen erhalten werden. Erhitzt man diese im trockenen Zustand, so wandeln sie sich bei einer noch unter dem Siedepunkt des Wassers liegenden Temperatur plötzlich in eine etwas schwächer doppeltbrechende flüssig-krystallinische Modifikation um, die bei weiterem Erhitzen auf einen weit über 100° liegenden Temperaturpunkt ebenso plötzlich sich in eine isotrope Schmelze verwandelt.

Beim Abkühlen der letzteren scheiden sich daraus flüssige Krystalle ähnlich denjenigen des Ammoniumoleats aus, deren flüssiger Zustand leicht erkannt wird, wenn man die Masse durch Andrücken des Deckglases mit einer Präpariernadel zum Strömen bringt. Zusammenfliessen der Krystalle im ruhenden Zustand konnte ich nicht beobachten, sie scheinen also steifer zu sein als die des Ammoniumoleats, welche sich aus Methyl- oder Äthylalkohol ausscheiden, etwa vergleichbar den aus höheren Alkoholen sich ausscheidenden Ammoniumoleathydratkrystallen, welche ihre grössere Steifigkeit wahrscheinlich einer Beimischung von saurem Ammoniumoleat verdanken (S. 340), oder einem geringeren Gehalt an beigemischtem Lösungsmittel (S. 344).

Beim Andrücken des Deckglases bilden sich leicht, ganz wie bei Ammoniumoleat, angeschmiegte Felder, d. h. solche Stellen, wo die Molekülblättchen der Glasoberfläche parallel sind oder deren Achsen zum Glase senkrecht stehen. Man erkennt sofort, dass diese Stellen weniger beweglich sind als die sie begrenzenden zwischen gekreuzten Nikols in passender Stellung hell erscheinenden Streifen, in welchen die Blättchen hochkant stehen, also durch die Adsorptionskraft des Glases weniger beeinflusst werden.

---

[1]) Sie zeigten sich bei einem im Handel bezogenen gallertartigen Ammoniumoleat, das mit Ammoniak allein keine Myelinformen gab, sondern nur bei Salzzusatz.

[2]) H. Arubronn, Ber. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wiss. **42**. 425. 1890. — O. Lehmann, Ann. d. Phys. **20**. 63. 1906.

[3]) O. Rosenheim und M. Ch. Tebb, Biochem. Zeitschr. **25**. S. 151. 1910 (Mitt. a. d. physiol. Lab. d. Univ. London, Kings College). Hr. O. Rosenheim in London hatte die Freundlichkeit, mir die genannten drei Stoffe zur Untersuchung zuzusenden, zu einer Zeit, als ich noch nicht wusste, dass dieselben Bestandteile des Protagons sind. Die Untersuchung ergab, dass sich ein Gemisch derselben ganz ähnlich wie letzteres verhält, bei welchem ich bereits früher Beobachtungen ausgeführt hatte, namentlich bei vorherrschendem Phrenosin oder Kerasin.

Um klar zu ersehen, was bei der Quellung geschieht, empfiehlt es sich eine sehr kleine Menge Phrenosin auf dem Objektträger mittelst des Deckglases in einer relativ grossen Wassermenge zu verreiben und durch Erwärmen aufquellen zu lassen, wobei schliesslich sehr dünnwandige kaum mehr sichtbare, nicht merklich doppeltbrechende Myelinformen entstehen. Überlässt man nun das Präparat einige Zeit sich selbst (unter fortgesetztem Erwärmen), bis das Wasser verdunstet und die in dünnen Lamellen zusammengezogene Masse gut eingetrocknet ist (d. h. ihr Quellwasser wieder abgegeben hat), und bringt sodann von neuem Wasser unter das Deckglas, so treiben die klar durchsichtigen Lamellen sofort neue Myelinformen. Steht die Lamelle hochkant, so kann man den Vorgang deutlich verfolgen. Zunächst sieht man, wie in Fig. 514a warzenartige Erhöhungen da und dort auftreten (der Einfachheit halber ist angenommen nur auf einer Seite der Lamelle), gegenüber welchen sich auf der Rückseite der Lamelle trichterartige Vertiefungen bilden, die eine Strömung in die Warze hinein andeuten. Diese Strömung setzt sich

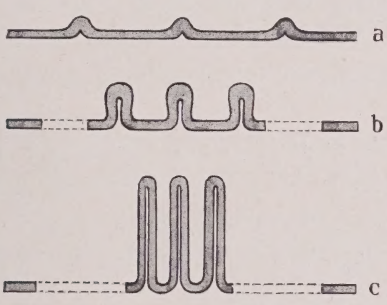


Fig. 514.

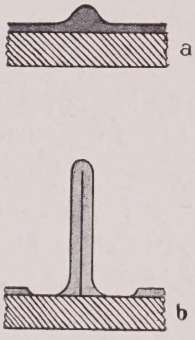


Fig. 515.

unter Vergrösserung der Warzen immer weiter fort, wodurch eine solche Kontraktion der von Warzen bedeckten Stelle eintritt, dass diese schliesslich von dem Hauptteil abreisst (Fig. 514b). Entsprechend der immer weitergehenden Kontraktion rücken die sich allmählich zu zylindrischen hohlen Myelinformen umgestaltenden Warzen einander immer näher (Fig. 514c). Liegt die Lamelle als dünner flüssig-krystallinischer Überzug dem Glase an, so wird sie, wie Fig. 515a zeigt, ebenfalls von den Warzen aufgesaugt, die entstehenden Myelinformen (Fig. 515b) sind aber nicht hohl, weil keine Vertiefung auf der Rückseite entstehen kann, durch welche Wasser eingesaugt würde wie im vorigen Fall.

Von ganz besonderem Interesse ist die Bildung der Warzen an der Oberfläche einer Luftblase, wie sie die Figuren 516a—c zeigen. Die trichterartige Vertiefung an der Basis der Warze wird hier, wohl infolge davon, dass die Oberflächenspannung der flüssig-krystallinischen Masse geringer ist als die des Wassers, auseinandergezogen, es dringt aber nicht etwa Luft, sondern

nur Wasser ein. So entsteht schliesslich eine halbkugelförmige mit Wasser gefüllte Blase, deren flüssig-krystallinische Wandung immer dünner und infolge des durch die Quellung bedingten zunehmenden Wassergehaltes immer blasser wird, so dass sie nur unter Benutzung stärkster Vergrösserungen und besonders geeigneter Beleuchtung noch sichtbar bleibt. Schliesslich geschieht

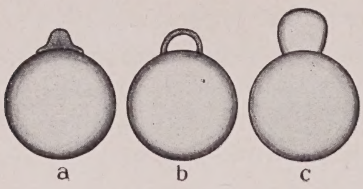


Fig. 516.

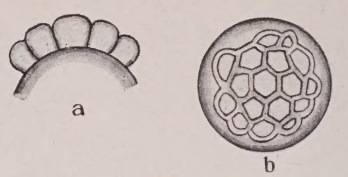


Fig. 517.

dasselbe wie bei einer Seifenblase, wenn sie zu stark aufgeblasen wird, die Blase reisst. Gewöhnlich bilden sich dicht nebeneinander mehrere Blasen (Fig. 517a), welche von oben gesehen, wie Zellen erscheinen (Fig. 517b).

Alle diese Erscheinungen werden verständlich durch die Ausdehnung der Substanz infolge der Quellung in Verbindung mit der mechanischen Anisotropie, d. h. der Fähigkeit der blättchenförmigen Moleküle sich leicht parallel zueinander zu verschieben (aneinander zu gleiten), nicht aber senkrecht zu ihrer Fläche.

Dass auch bei den als „scheinbar lebende Krystalle" bezeichneten Myelinformen, die sich nicht an der Grenze gegen eine nicht mischbare Flüssigkeit, sondern frei in einer Lösung ausscheiden, dieselbe Turgorkraft die treibende Ursache ist, kann man bei Paraazoxyzimtsäureäthylester erkennen. Bei Wahl

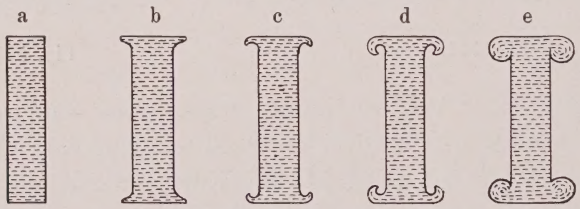


Fig. 518.

eines geeigneten Lösungsmittels erscheint dessen flüssig-krystallinische Modifikation in halbisotropen Zylindern mit ebenen Endflächen (Figuren 31, 518a und 519). Bei sinkender Temperatur nehmen die Krystalle zunächst an den ebenen Endflächen Lösungsmittel auf, derart, dass unter paralleler Verschiebung der Blättchen gegeneinander Quellung der Enden eintritt, wie die Figuren 518a—e, sowie 519, 520 und 521 zeigen[1]).

Es macht den Eindruck, als ob durch Aufnahme der Flüssigkeit die Enden in der Richtung quer zur Achse weicher (leichter flüssig)

[1]) Die letzteren drei sind aufeinanderfolgende Aufnahmen desselben Präparates.

würden und deshalb durch die Expansivkraft die Kanten hervorgetrieben werden, bis der hierdurch vergrösserte Kapillardruck den Überschuss der Expansivkraft wieder kompensiert. Es kann sich aber auch lediglich um eine Wirkung der molekularen Richtkraft handeln[1]).

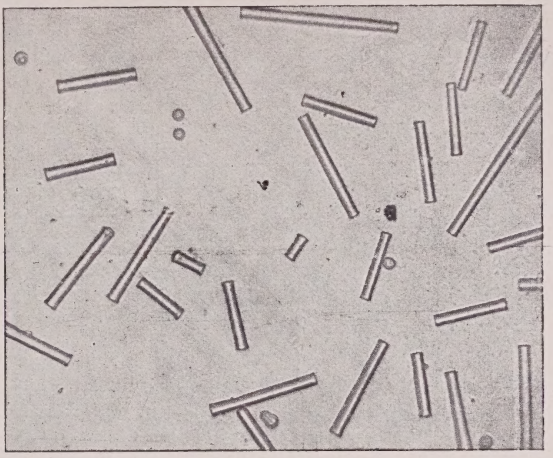


Fig. 519.

Jedenfalls erfolgt die Quellung nach verschiedenen Richtungen verschieden, die Krystalle sind anisotrop bezüglich der Quellbarkeit[2]).

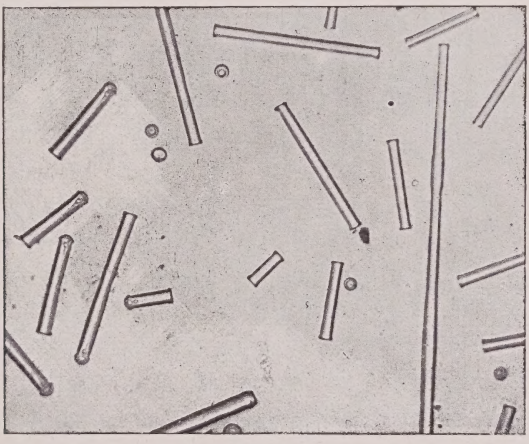


Fig. 520.

Befinden sich an den Enden konische Strukturstörungen[3]), so erfolgt hier die Quellung in Form von Halbkugeln mit konzentrischer Anordnung

[1]) Siehe auch O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallogr. **52**. 592. 1913.

[2]) Derselbe, Verh. d. d. phys. Ges. **15**. 953. 1913.

[3]) Die Strichelchen sollen die blättchenförmigen Moleküle andeuten. Bei Fig. 518e sind sie in den runden Hervorragungen an den Enden um deren Mittelpunkt konzentrisch gruppiert, nicht parallel zu den übrigen.

der Blättchen, wie Fig. 522a andeutet, so dass das Aussehen in natürlichem Licht das in Fig. 522b dargestellte wird. Eventuell ist nur an einem Ende

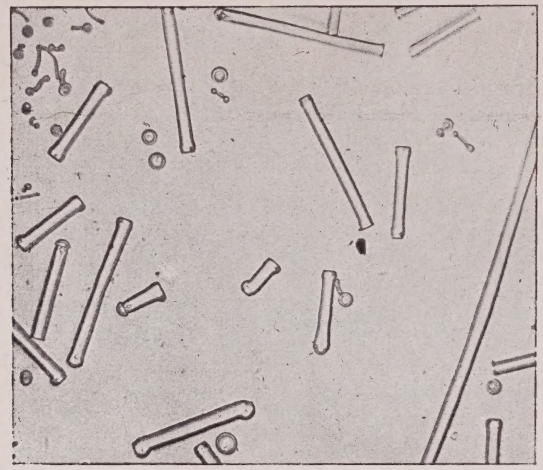


Fig. 521.

eine Halbkugel, das andere (Figur 562a S. 496) enthält nur die zugehörige konische Störung.

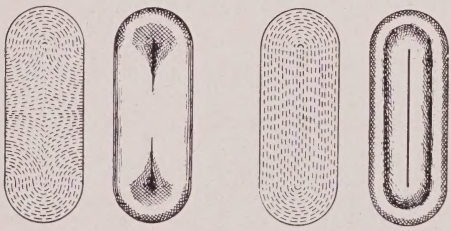


Fig. 522.

Ist die Struktur diejenige der Myelinformen, d. h. sind die Blättchen in koaxialen Zylindern um die Achse gruppiert, so bilden ebenfalls solche Halbkugeln den Abschluss Fig. 522c und der Anblick im natürlichen Licht gleicht Fig. 522d. (Vgl. Fig. 507.)

Da wo sie mit dem Glas in Berührung kommen, kann Anschmiegung erfolgen, verbunden mit Verbreiterung (Zerfliessen auf dem Glas) ähnlich wie bei den Figuren 551 und 552.

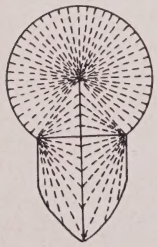


Fig. 523.

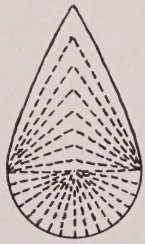


Fig. 524.

Bei der Entstehung nehmen diese Myelinformen überall an der Oberfläche Substanz und Lösungsmittel auf, es ändert sich aber nicht die Dicke, sondern die Länge, wie dies dem Gleichgewicht zwischen molekularer Richtkraft (evtl. Expansivkraft) und Oberflächenspannung entspricht.

Wesentlich einfacher vollzieht sich die Quellung bei Häkan Sandqvists[1]) 10-Bromphenanthren 3- oder 6-sulfosäure, deren durch Einlegen der festen

[1]) H. Sandqvist, Kolloidzeitschr. 19. 113. 1916.

Krystalle in Wasser entstandenes zähflüssiges krystallinisches Hydrat durch weitere Wasseraufnahme in wasserreichere leichtflüssige Krystalle übergeht, deren bereits auf S. 433 gedacht wurde. Der Übergang ist scheinbar stetig, weil sich Mischkrystalle beider Hydrate bilden. Eine genauere Analyse der Struktur liegt noch nicht vor. Lösen sich schliesslich die leichtflüssigen Krystalle in weiter zugesetztem Wasser, so zeigt die Lösung immer noch ganz abnorme Zähigkeit, aus welcher zu schliessen ist, dass sie immer noch reichlich Moleküle des wasserreichen flüssig-krystallinischen Hydrats enthält. Darin kann man eine Bestätigung meiner Theorie der molekularen Isomerie sehen, welche die grosse Zähigkeit stark überkühlter amorpher Flüssigkeiten auf einen hohen Gehalt an darin gelösten festen Modifikationen zurückführt. (Vgl. a. S. 339.)

47. Kopulation der Myelinformen, flüssige Sphärokrystalle.

Zwischen den halben Sphärokrystallen, Fig. 522, und hemimorphen flüssigen Krystallen derselben Substanz mit einfacher konischer Störung am stumpfen Ende (Fig. 58) gibt es stetige Übergänge[1]), wie solche z. B. in der Photographie Fig. 32 auf S. 28 zu sehen sind. Die ideale Form eines hemi-

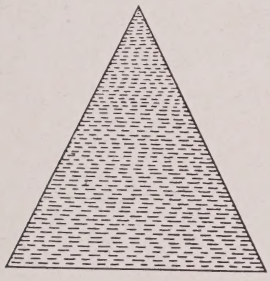


Fig. 525.

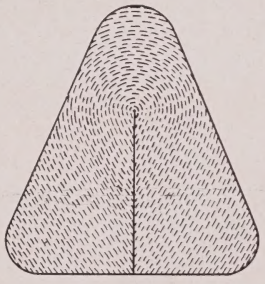


Fig. 526.

morphen Krystalls ist eine Kombination von Pyramide (d. h. bei halbisotropen Krystallen von Kegel) mit Basis, wobei die (hemimorphen) Molekülblättchen nach dem auf S. 305 Gesagten der letzteren parallel anzunehmen wären, wie in der schematischen Fig. 525. Da infolge der Wirkung der Oberflächenspannung Abrundung eintreten muss, entspricht die Struktur der wirklichen Krystalle eher der Fig. 526, wobei der vertikale Strich die Achse einer einfachen, konischen Störung ist, deren Basis mit der Basis des Krystalls zusammenfällt. Wird die Konsistenz infolge der Quellung geringer, so resultiert schliesslich eine Kugel mit Abplattungsfläche wie Fig. 527 zeigt, da, wie die Existenz der kugeligen Krystalltropfen lehrt, die Oberflächenspannung unabhängig von der Molekularanordnung ist. Beim Zusammenfliessen zweier

[1]) Die folgenden Figuren beziehen sich auf Paraazoxyzimtsäureäthylester. O. Lehmann, Ann. d. Phys. 20. 63. 1906; Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911. S. 264.

solcher abgeplatteter Tropfen in übereinstimmender Lage (Fig. 528) resultiert ein gleichbeschaffener entsprechend grösserer Tropfen. Beim Zusammenfliessen in entgegengesetzter Lage kann, falls nicht während des Zusammenfliessens eine Drehung bis zu übereinstimmender Lage stattfindet, eine Kugel mit zwei Abplattungen entstehen (Fig. 529).

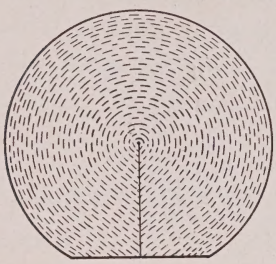


Fig. 527.

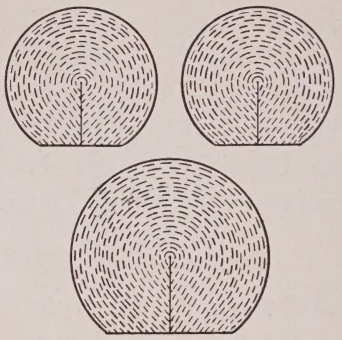


Fig. 528.

Beim Zusammenfliessen von noch mehr z. B. 4 oder 8 Individuen mit den abgerundeten Seiten bilden sich Kugeln mit einer entsprechenden Zahl von Abplattungen, die sich gleichmässig verteilen wie die Figuren 530 und 531 andeuten. Diese Gebilde haben eine erhebliche Stabilität und sind identisch mit den auf S. 284 besprochenen halbisotropen Krystallen mit „Perlen“,

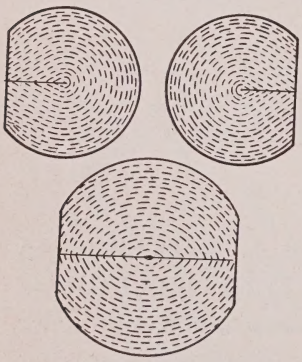


Fig. 529.

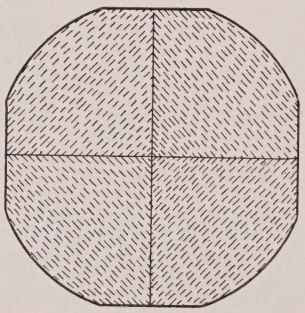


Fig. 530.

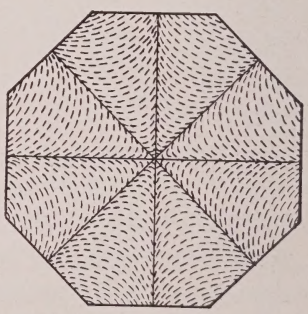


Fig. 531.

von welchen bereits erwähnt wurde, dass die Zahl der Perlen (Gebiete zwischen zwei konischen Störungen) plötzlich zu- oder abnehmen kann, worauf sich aber die Perlen sofort wieder gleichmässig verteilen. Bei grösserer Zahl von Perlen erscheinen die Gebilde mit völlig rundem Umriss als Rosetten, wie solche die Figuren 532 und 533 zeigen, sowie das Strukturschema Fig. 534, falls alle Kegelachsen in einer Ebene liegen [1]) und Figuren 126 und 127.

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **19**. S. 3, Figuren 29–34; **20**. S. 68, Fig. 8. 1906; Prometheus **25**. S. 4. 1913. Taf. 1, Figuren 1 und 2.

Die Grenzlinien zwischen zwei aufeinander folgenden Kegeln treten als Brennlinien bei richtiger Tubusstellung sehr hell hervor, während die Kegel selbst, aus welchen das Licht durch Brechung abgelenkt ist, dunkel erscheinen. Die Zahl der Kegel ändert sich durch Beimischungen, z. B. bei Ammonium-

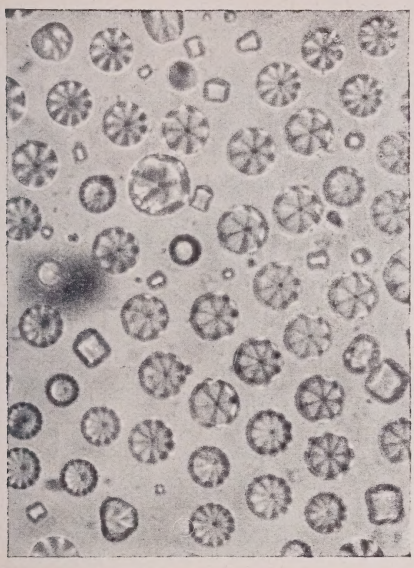


Fig. 532.

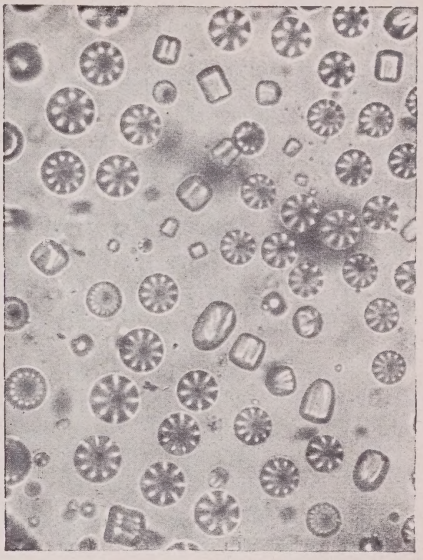


Fig. 533.

oleathydrat bei Verwendung von Lösungsmitteln, welche teilweise Abspaltung von Ammoniak und deshalb Beimischung von saurem Ammoniumoleat bedingen, was selbst wieder von der Temperatur abhängt.

Gemäss Fig. 523 können sich auf die konischen Störungen auch Halbkugeln aufsetzen, wie Fig. 535 andeutet.

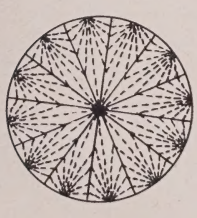


Fig. 534.

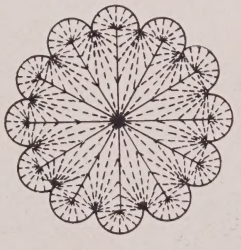


Fig. 535.

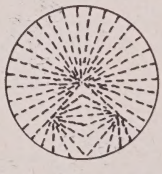


Fig. 536.

Suspendiert man Teilchen von Ammoniumoleathydrat in Petroleum, so wird die Zähigkeit (jedenfalls wegen Aufnahme von Petroleum) vermindert; es entstehen homogene Sphärokrystalle, bei welchen eine Faserstruktur nicht mehr erkennbar ist, auch Myelinformen. Häufig enthalten solche Sphärokrystalle im Innern eine konische Störung wie bei Fig. 536.

Durch Verwachsung zweier abgeplatteter Kugeln mit den Abplattungsflächen bilden sich stabile Doppelkugeln (Figuren 537 und 538), welche ganz den Zwillingen hemimorpher flüssiger Krystalle (Figuren 539 und 540) entsprechen, welche bereits in Fig. 50 auf S. 305 dargestellt wurden.

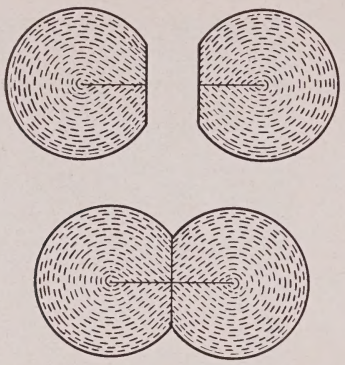


Fig. 537.

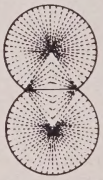


Fig. 538.

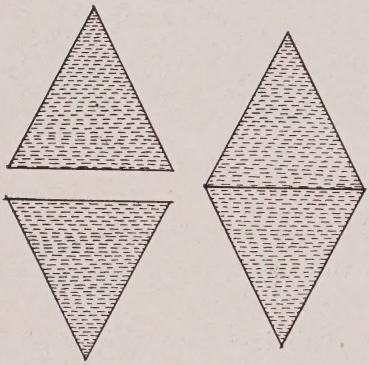


Fig. 539.

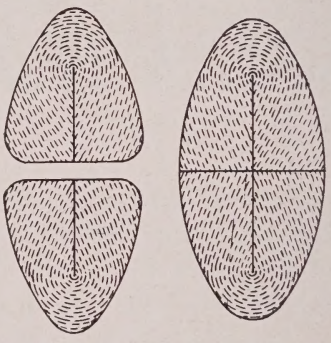
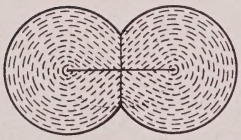


Fig. 540.



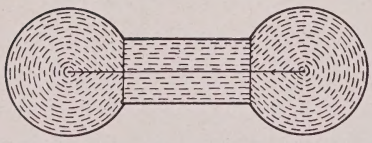


Fig. 541.

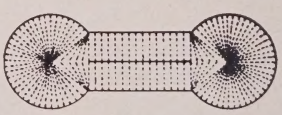


Fig. 542.

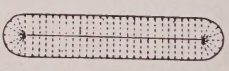


Fig. 543.

Bei dem Wachstum eines solchen Systems durch Hineinziehen neuer Moleküle zwischen die vorhandenen können die beiden Kugeln auseinander-

getrieben werden, indem sich eine zylindrische Myelinform dazwischen schiebt (Fig. 541 und 542).

Gehen die Kugeln in halbe Sphärokrystalle über, so dass also nur ein zylindrischer Stab mit halbkugeligen Enden ohne konische Störungen bleibt (Figuren 522c und 543), so hat man eines der gewöhnlich als Myelinformen bezeichneten Gebilde, wie sie in Photographie Fig. 544 vorkommen.

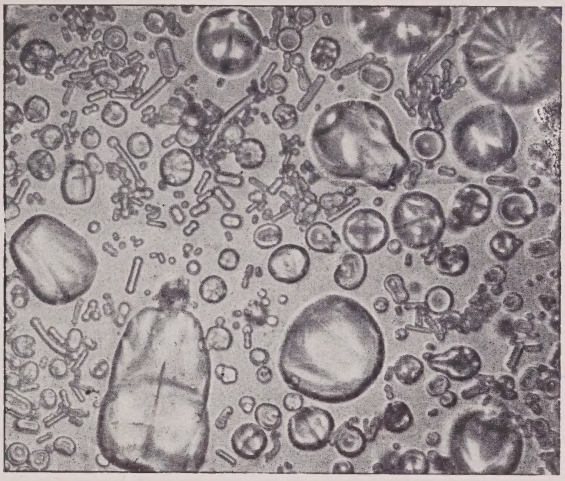


Fig. 544.

Die Blättchen gleiten besonders leicht mit ihren Flächen aneinander, wie aus den Erscheinungen beim Zusammenfliessen der Krystalle zu ersehen ist, sowie aus den Erscheinungen der erzwungenen Pseudoisotropie (Bildung halbisotroper Schichten zwischen zusammengepressten Platten) und der erzwungenen Homöotropie. Demgemäss muss die Expansivkraft in der Richtung der

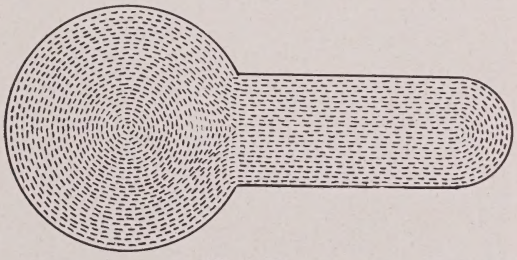


Fig. 545.

Zylinderachse grösser sein, der Zylinder muss sich also bis zu solcher Dicke ausrecken, bei welcher der stärkere Kapillardruck der halbkugelförmigen Enden den Überschuss der Expansivkraft gerade kompensiert.

Da Vergrösserung der Masse keine Änderung der Anisotropie der Expansivkraft bedingt, kann sich auch der Radius der Endhalbkugeln nicht

ändern, somit auch keine Änderung der Dicke des Zylinders erfolgen. Nur die Länge ändert sich, und zwar so, dass, wenn Teilstriche aufgetragen würden, deren Abstände nicht wie bei einem gewöhnlichen Krystall gleich blieben. Sie würden vielmehr, der Längenänderung entsprechend, weiter auseinander oder näher zusammenrücken, ihre Zahl bliebe ungeändert.

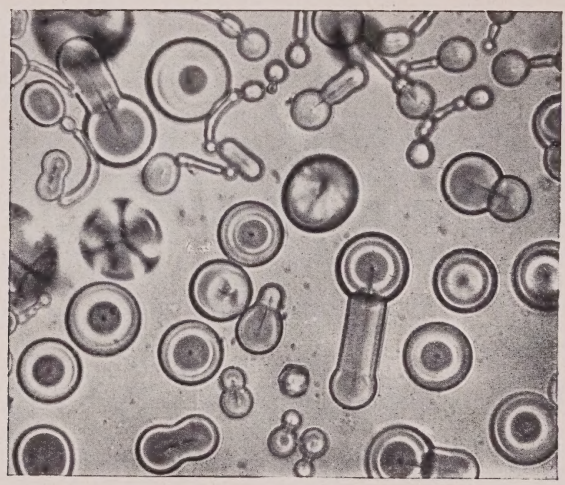


Fig. 546.

Auch bei einfachen Kugeln mit Abplattung kann, weil die Quellung am leichtesten an der Basisfläche konischer Störungen stattfindet (S. 484), aus der Abplattungsstelle eine zylindrische Myelinform hervorge-

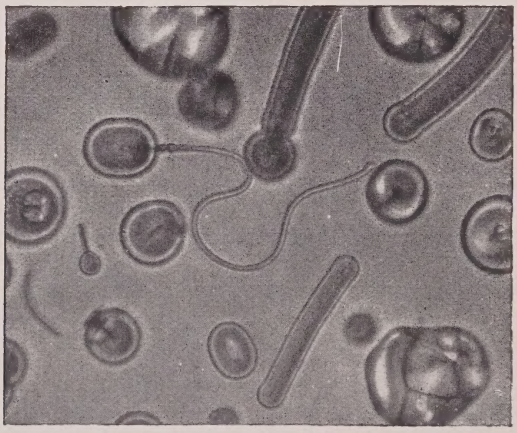


Fig. 547.

trieben werden[1]), wie das Strukturschema Fig. 545, sowie die Photographien Fig. 546 und 547 erkennen lassen.

[1]) Vgl. auch O. Lehmann, Wied. Ann. **43**. 516. 1891.

Diese zylindrischen Myelinformen können ungemein lang und dünn werden, Fig. 548—550, schrumpfen aber häufig plötzlich wieder zu

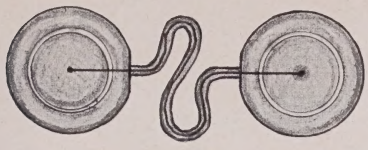


Fig. 548.

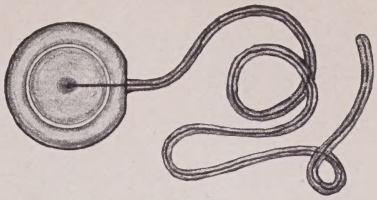


Fig. 549.

einer Kugel zusammen, die meist infolge der Heftigkeit der Bewegung aus dem Gesichtsfeld des Mikroskops fortgeschleudert wird.

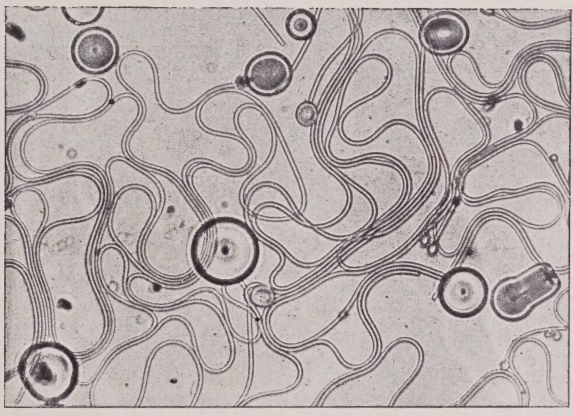


Fig. 550.

Durch Anschmiegung an das Glas (Fig. 551) und durch Pressung eines flüssigen Sphärokrystalles zwischen Objektträger und Deckglas, erhält man

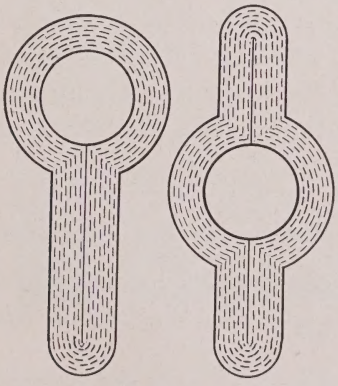


Fig. 551.

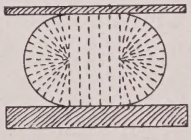


Fig. 552.

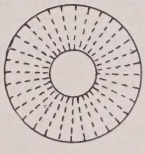


Fig. 553.

eine kreisförmige Scheibe, in deren Innerem die optische Achse überall senkrecht zum Glase steht, während sie am Rande noch radiale Richtung behält,

wie die Figuren 552 und 553 andeuten. Zwischen gekreuzten Nikols erscheint der innere Teil einer solchen Scheibe dunkel, der Rand hell, soweit nicht die Auslöschungsrichtungen mit den Nikoldiagonalen zusammenfallen.

Verzerrt man einen flüssigen Sphärokrystall von Ammoniumoleathydrat, so nimmt er, sich selbst überlassen, wieder vollkommene Kugelform an.

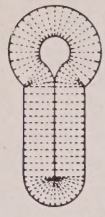


Fig. 554.

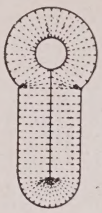


Fig. 555.

Fig. 556.

Wird eine Stelle zu einem Faden ausgezogen[1]), so wird dieser beim Aufhören der Kraft wieder eingezogen, wenn er lediglich eine Verzerrung darstellt, wie Fig. 554 für den Fall eines abgeplatteten Sphärokrystalls zeigt. Ist aber an der Basis eine konische Störung entstanden (Fig. 555), so ist die Neigung zum Einziehen verschwunden[2]).

Beim Strecken einer Myelinform kann durch das Auftreten konischer Störungen eine plötzliche Verminderung des Durchmessers (Fig. 556) hervorgebracht werden.

Ammoniumoleathydrat zeigt auch Quellungserscheinungen in Petroleum. Kommt ein Sphärokrystall von Ammoniumoleathydrat an die freie Oberfläche des Petroleums (bei einem nicht mit Deckglas versehenen Präparat), so erweitert er sich rasch zu einem Ring, der schliesslich in radial angeordnete stäbchenförmige Krystalle zerfällt. Ursache ist jedenfalls Kontaktbewegung, die dadurch entsteht, dass sich der Sphärokrystall etwas in dem Petroleum auflöst und die entstehende Lösung geringere Oberflächenspannung besitzt als das reine Petroleum. Durch Reibung wird dann das flüssigkrystallinische Ammoniumoleathydrat von dieser Strömung mitgerissen. Durch Aufbringen beliebiger kleiner Stückchen von Ammoniumoleathydrat auf Petroleum, Olivenöl oder Schmieröl, kann man aus diesem Grunde eine Ausbreitung derselben zu sehr dünnen Schichten beobachten, wobei sich zwischen gekreuzten Nikols die Änderung der Struktur leicht verfolgen lässt. Auch hier bestätigt sich der Satz, dass die Molekülketten (Auslöschungsrichtungen) beim Fliessen geradlinig bleiben, und nur Änderung der Zahl, Art, Grösse und Gruppierung der Kegel eintritt.

48. Verdrillung und Schlängelbewegung der Myelinformen.

Bei den Myelinformen des Ammoniumoleats macht man die eigentümliche Beobachtung, dass sie sich während des Wachstums häufig um ihre

[1]) Derselbe, Wied. Ann. 56. S. 788, Fig. 24. 1895, wo das Ausziehen eines Fadens aus einer Myelinform dargestellt ist.

[2]) Die Gestaltungskraft ist also entgegen einer früher von mir gelegentlich ausgesprochenen Ansicht nicht einfach Richtkraftoberflächenspannung, insofern bei gleicher Oberflächenbeschaffenheit verschiedene Kräfte auftreten können. (Vgl. S. 291.)

Achse drehen. Vielleicht steht dieser rätselhafte Vorgang in Zusammenhang mit einer Verdrillung der Struktur (S. 397), welche durch die Aufnahme des wasserreicheren Hydrats hervorgebracht wird. Sie hat zur Folge, dass, wenn

Fig. 557.

ein zylindrischer Faden sich nicht frei drehen kann, z. B. weil das Ende umgebogen ist und an das Glas anstreift, oder weil es ebenfalls mit der quellenden Masse zusammengeflossen ist, der eine Teil des Fadens sich um den andern herumwickelt oder beide sich zu einer doppelgängigen

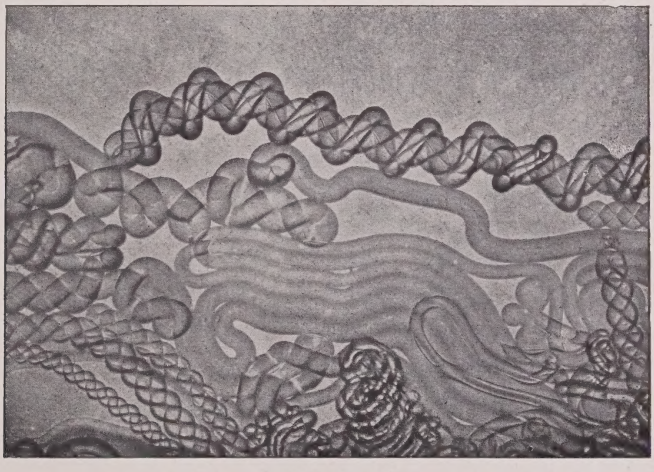


Fig. 558.

Spirale verdrehen, wie aus den Photographien Figuren 557 und 558 zu ersehen ist. Selbst Spiralen dieser Art aus drei umeinander gewickelten Myelinformen sind nicht selten.

Ganz besonders merkwürdig sind die Bewegungserscheinungen bei den frei in der Lösung bei sinkender Temperatur sich ausscheidenden Myelinformen des Paraazoxyzimtsäureäthylesters, die unter Umständen an das Hin- und Herkrümmen und an die Schlängelbewegung von Würmern erinnert, weshalb diese Gebilde von mir auch als „scheinbar lebende Krystalle“ oder (von anderen) als „Krystallwürmer“ bezeichnet wurden[1]).

Obschon ich wiederholt darauf hingewiesen habe, dass dieselben selbstverständlich nicht als wirkliche Lebewesen in üblichem Sinne, deren Bewegungen willkürlich durch ihre Seele hervorgerufen werden (s. S. 258), zu betrachten seien, hat man mir doch diese Auffassung zugeschrieben, mindestens aber die Meinung geäussert, ich hätte gar nicht bemerkt, dass Temperaturänderungen diese Bewegungen veranlassen, was doch jedem ohne weiteres einleuchten muss, der sich die Mühe nimmt, meine Versuche zu wiederholen, und überdies nichts beweist, weder im einen noch im andern Sinne.

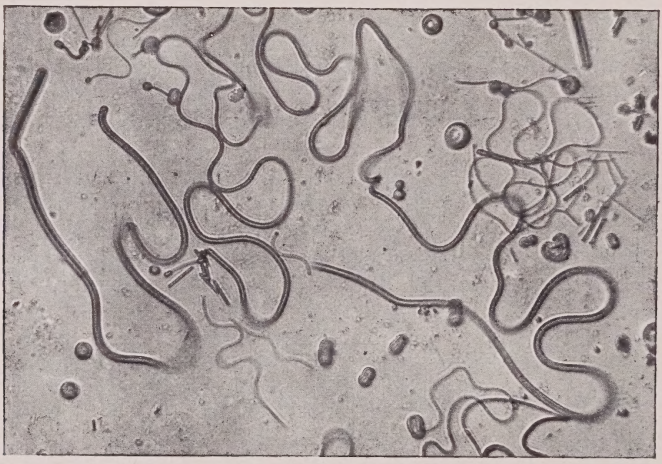


Fig. 559.

Da bei Änderung der Temperatur das Mischungsverhältnis der Moleküle und damit der Quellungszustand der Myelinformen sich ändert, muss bei schwankender Temperatur wechselnde Dehnung und Schrumpfung der zylindrischen Myelinformen eintreten, bald auf dieser bald auf jener Seite, welche wechselnde Krümmung und damit Schlängelbewegung verursacht.

Bei der Photographie Fig. 559 ist diese daraus erkenntlich, dass trotz der sehr kurzen Expositionszeit (etwa $^1/_{100}$ Sekunde) einige Stellen der „Krystallwürmer“ oder „scheinbar lebenden Krystalle“ unscharf geworden sind. Man kann die Schlängelbewegung auch mittels kinematographischer Auf-

[1]) O. Lehmann, Chemikerzeitung **30**. 1. 1906; Ann. d. Phys. **19**. 22; **20**. 63. 1906; Die scheinbar lebenden Krystalle, Esslingen 1907; Flüssige Krystalle a. d. Theorien d. Lebens 2. Aufl. Leipzig 1908; Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911. S. 266 u. ff.

nahme reproduzieren[1]) und Films dieser Art, die ich hergestellt habe, dürften nach dem Kriege im Handel zu beziehen sein[2]).

Auch Wechsel des Übersättigungszustandes der Lösung können hervorgebracht werden, die zur Folge haben, dass die Myelinformen bald auf dieser, bald auf jener Seite mehr Material aufnehmen, wodurch sich die betreffende Seite nach aussen krümmen muss. Bei durchaus konstanter Temperatur hört die Schlängelbewegung auf. Durch Verstärkung des Luftzuges mittelst des Blasröhrchens des Krystallisationsmikroskops kann sie lebhafter gemacht werden. Eine grosse Rolle spielt dabei die chemische Reinheit sowohl des Präparates wie des Lösungsmittels (gewöhnlich Monobromnaphthalin, aber auch verschiedene andere Flüssigkeiten). Verunreinigungen können die Ausbildung der Krystallwürmer und ihre Beweglichkeit, wahrscheinlich weil sie in die flüssigen Krystalle aufgenommen werden, vollständig unterdrücken.

Möglicherweise sind die flüssigen Krystalle des Paraazoxyzimtsäureäthylesters nach der Richtung der Symmetrieachse fest, quer dazu flüssig, d. h. sie besitzen vielleicht nur in der Längsrichtung, nicht auch in der Querrichtung eine Elastizitätsgrenze. Auch die innere Reibung scheint in letzterer Richtung sehr klein zu sein, denn sie können um Luftblasen rasch herumgebogen werden, ohne deren Form zu beeinträchtigen.

Diese Verschiedenheit der Konsistenz nach verschiedenen Richtungen ist jedenfalls bei Erklärung der wurmartigen Schlängelbewegung der Myelinformen auch mit in Betracht zu ziehen.

Ob alle Bewegungen, die man bei den scheinbar lebenden Krystallen beobachtet, in dieser Weise zu erklären sind, erscheint fraglich. Kurze Myelinformen in Form bakterienartiger Stäbchen zeigen zuweilen selbständige Vor- und Rückwärtsbewegung, wie man sie bei Diatomeen und wirklichen Bakterien beobachten kann, und zwar ohne Formänderung, so dass ein Wechsel des Quellungszustandes zur Erklärung nicht herangezogen werden kann. Vielleicht sind Kontaktbewegungen dabei im Spiele, doch fehlt noch eine gründliche Untersuchung. Jedenfalls ist jeder Beobachter der scheinbar lebenden Krystalle überrascht von der Mannigfaltigkeit der Formen und Bewegungen, die manchmal an das Bild erinnern, das ein von Infusorien erfüllter Wassertropfen unter dem Mikroskop darbietet. Hierzu tragen weiter auch die im folgenden zu besprechenden Erscheinungen bei.

49. Selbstteilung und wellenartig fortschreitende Strukturänderung.

Die Myelinformen des Paraazoxyzimtsäureäthylesters, welche die Form bakterienartiger Stäbchen (Fig. 522c) haben, zeigen häufig das Bestreben in zwei Teile zu zerfallen, wobei der wirklichen Teilung das Auftreten einer

[1]) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 48. 189. 1915.
Von dem Photokinowerk Ernemann-Werke A. G., Dresden A., Schandauerstrasse 48.

doppeltkonischen Strukturstörung vorangeht, wie die Figuren 560 und 561 a u. b andeuten. Auch Gebilde wie Fig. 524a können in ihre beiden Teile zerfallen, wobei die Halbkugel sich natürlich in eine ganze Kugel verwandelt gemäss Fig. 562a und b[1]).

Öfters teilen sich auch die Schlangen in mehrere Stücke, die unter Bildung neuer Schlangen auseinanderweichen oder es findet allmähliche Änderung des Durchmessers statt, wodurch einerseits verjüngte samenfadenartige Gebilde entstehen, Fig. 563, usw.

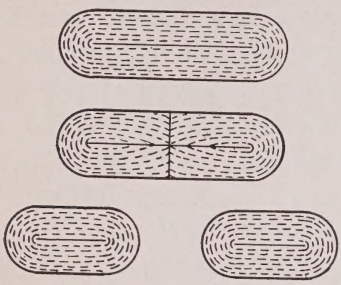


Fig. 560.

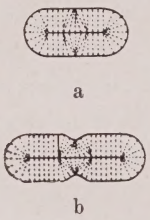


Fig. 561.

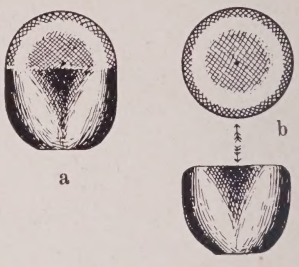


Fig. 562.

Ferner zeigen zuweilen die Schlangen eine eigenartige Knickung wie Fig. 564, welche vermutlich einer Art Zwillingsbildung entspricht und, wie der Pfeil andeutet, der ganzen Länge der Schlange nach entlang wandern kann (Fig. 565 a, b, c). Dass Zwillinge nicht vollkommen stabile Gebilde sind, wurde schon S. 331 berichtet. Die Wanderung dürfte hiermit zusammenhängen, sowie auch mit der gleichmässigen Verteilung bei Verschiebung der konischen Störungen bei Rosetten, die schon auf S. 486 erwähnt wurde.

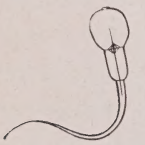


Fig. 563.

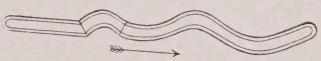


Fig. 564.

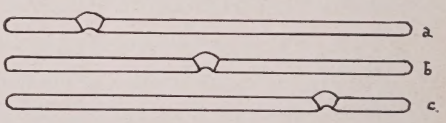


Fig. 565.

Eine der merkwürdigsten Erscheinungen, welche wohl ebenfalls auf gleichem Grunde beruht, ist eine mit grosser Schnelligkeit wellenartig fortschreitende Änderung der Struktur, welche man sehr häufig auf der Basis konischer Störungen bei Krystalltropfen beobachtet, wenn sich dort infolge Auftretens sekundärer konischer Störungen eine radiale Streifung zeigt. Diese Streifung gerät scheinbar in eine rapide Rotation, obschon keinerlei Strömung im Krystalltropfen vorhanden ist. Bei zwei nebeneinander befindlichen Streifensystemen ist die Rotationsrichtung gewöhnlich die entgegengesetzte. Die Er-

[1]) Siehe auch E. L. Lederer, Sitzb. d. Wien. Akad. **121**. II a 17. 1912.

scheinung erinnert lebhaft, auch dem äusseren Ansehen nach, an die noch unerklärten Vorgänge bei der Wimperbewegung an der Mundöffnung von Infusorien, die ebenfalls auf einer wellenartig fortschreitenden Richtungsänderung der einzelnen Cilien oder Flimmerhaare beruht und auch wohl periodischen Wechsel des Mischungsverhältnisses der Moleküle zur Ursache hat. Die Fig. 566 sucht eine Vorstellung des Vorgangs zu geben. Die Pfeile deuten die Rotationsrichtung an [1]).

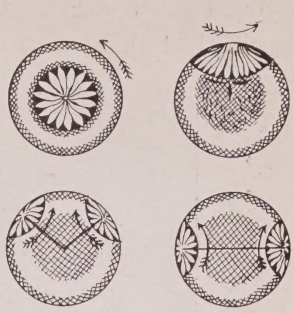


Fig. 566.

Bereits oben S. 467 wurde die Möglichkeit mit grosser Geschwindigkeit sich ausbreitender Strukturwellen erörtert. Vielleicht handelt es sich hier auch um derartige Vorgänge [2]).

50. Gestalt- und Farbenänderung bei Umwandlung, Saugkraft.

Bringt man etwas flüssig-krystallinisches Ammoniumoleat unter ein grosses flach-uhrglasförmiges Deckglas (dessen konkave Seite nach oben), lässt gewöhnliches Ammoniak (Salmiakgeist) herumfliessen und überlässt das Präparat (etwa die Nacht hindurch) sich selbst an einem kühlen Orte, so bilden sich lange, schlangenartig hin- und hergewundene Myelinformen, wie Fig. 567 zeigt. Setzt man nun diese (kurz oder auch eine Nacht hindurch) einer Kälte von etwa -6^0 aus, so sind sie in zickzackförmige Gebilde übergegangen, wie Fig. 568 zeigt.

Die optischen Eigenschaften erweisen sich kaum geändert, die Doppelbrechung ist etwas stärker geworden, die Auslöschungsrichtungen sind aber dieselben geblieben. Nach wie vor bestehen also die Gebilde aus blättchenförmigen Molekülen, die zu konaxialen Zylindern gruppiert sind. Deren Richtkraft ist aber eine wesentlich grössere als die der ursprünglichen Moleküle, denn die Steifigkeit hat bedeutend zugenommen, sie ist vielleicht der des Wachses vergleichbar. Es handelt sich aber nicht einfach um plötzliche Zunahme der inneren Reibung, denn diese kann nur einer durch äussere Kräfte angestrebten Deformation sich widersetzen, nicht aber selbst eine Deformation hervorrufen, wie sie in der plötzlichen Geradsteckung vorliegt, die eventuell zur Leistung einer mechanischen Arbeit herangezogen werden könnte.

Ähnliche plötzliche Gestaltänderungen infolge von Änderung der Moleküle bei polymorpher Umwandlung habe ich früher schon bei festen

[1]) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **14**. S. 1134. Fig. 6. 1913.

[2]) Da das Nervenmark aus flüssig-krystallinischem Lecithin besteht, läge der Gedanke nahe, die Geschwindigkeit der Strukturwellen könne von der Ordnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Nervenreizen sein, zumal da sich diese Geschwindigkeit mit keiner anderen bekannten Geschwindigkeit in Beziehung bringen lässt.

Krystallen beobachtet[1]), z. B. bei Protocatechusäure. Da man in solchen Fällen indes keinerlei Anhaltspunkte über die Form der Moleküle hat (abgesehen davon, dass in der Regel die Orientierung der Auslöschungsrichtungen auch dieselbe bleibt), können daraus keine weiteren Konsequenzen gezogen werden.

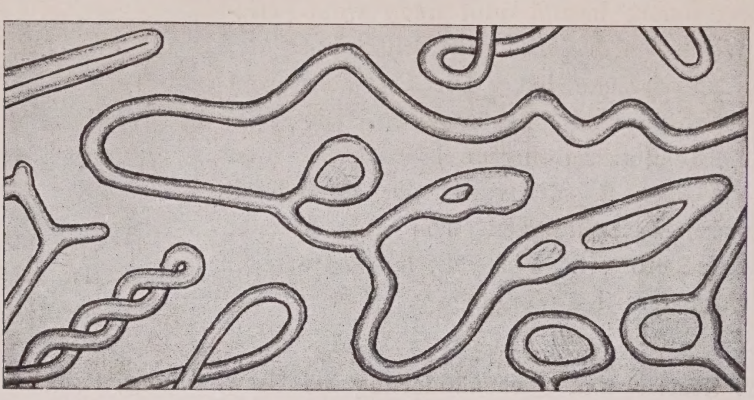


Fig. 567.

Bei den gekrümmten schlangenartigen Myelinformen des Ammoniumoleats ist anzunehmen, dass die in der Längsrichtung einer Zylinderoberfläche aufeinander folgenden Molekülblättchen sehr stumpfe Winkel miteinander bilden. Die Geradstreckung des Zylinders infolge Umwandlung in die bei niedrigerer

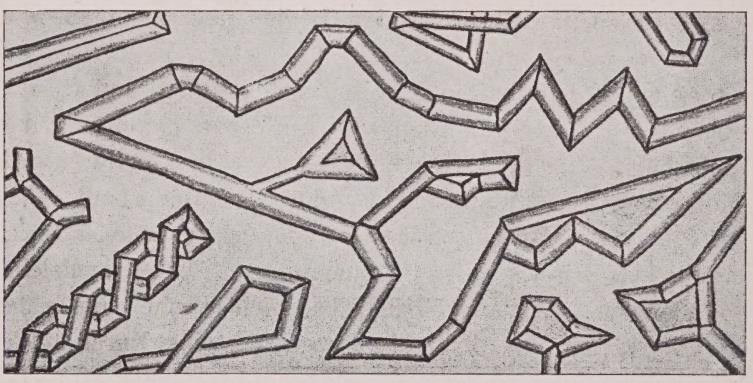


Fig. 568.

Temperatur stabile Modifikation kann also so aufgefasst werden, die Blättchen vereinigten sich zu komplizierteren Molekülen, die natürlich nicht gebogen, sondern ebenfalls ebene Blättchen sind. Die Arbeitsleistung wäre also, wie ich bereits bei den erwähnten festen Krystallen angenommen habe, ein Prozess direkter Umwandlung chemischer Energie in mechanische.

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **25**. S. 173. 1885; Ann. d. Phys. **21**. S. 388. 1906; Die neue Welt d. flüss. Kryst. S. 333. 1911.

Es sind chemische Kräfte, welche die Umwandlung des Moleküls bewirken, die notwendig eine Änderung der molekularen Richtkraft und damit die Änderung der Gestalt im Gefolge hat. Direkt wird die Arbeit durch die molekulare Richtkraft geleistet, ihre Quelle ist aber chemische Energie, insofern polymorphe Modifikationen, wie es die schleimige und die wachsähnliche Art der Myelinformen sind, nach meinen Ergebnissen als molekular, d. h. chemisch verschieden, zu betrachten sind (im Gegensatz zur gewöhnlichen Identitätstheorie, welche die polymorphe Umwandlung auf Änderung der Aggregation ohne Änderung der Moleküle selbst zurückführt (S. 263)).

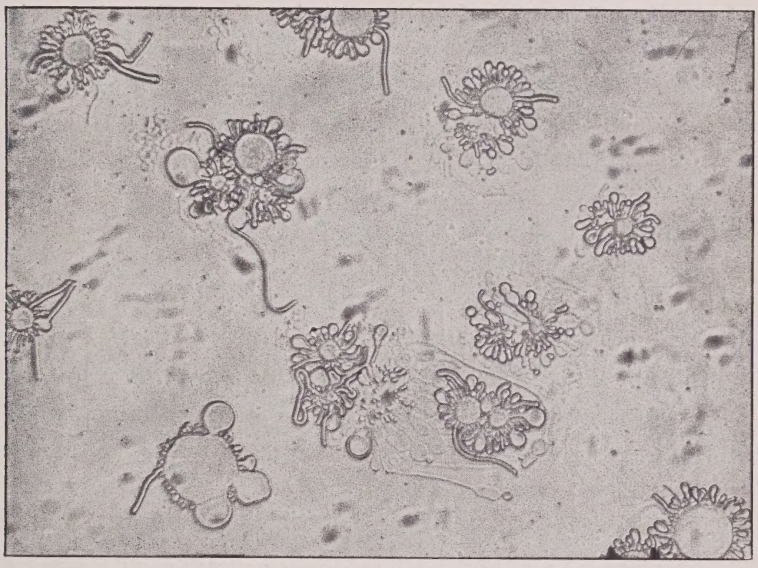


Fig. 569.

Auch bei Phrenosin konnte ich ähnliche Beobachtungen machen.

Erfolgt bei Abkühlung Erstarrung der flüssig-kystallinischen Modifikation, so findet nur eine geringe Erhöhung der Oberflächenspannung statt, die Orientierung der Auslöschungsrichtungen bleibt dieselbe. Augenscheinlich bildet sich die feste Modifikation in Form sehr feiner Blättchen, welche überall regelmässig orientiert gegen die flüssig-krystallinische Modifikation auftreten, wie dies auch in anderen Fällen beobachtet wird (S. 347). Der Übergang in die feste Modifikation vollzieht sich deshalb in ganz unauffälliger Weise.

Beim Erhitzen der Krystallblättchen des Phrenosins in Wasser, nehmen die flüssigen Krystalle die Form zylindrischer Myelinformen an, die als strahlenartige Vorsprünge erscheinen (Fig. 567). Tritt beim Abkühlen Rückumwandlung ein, so verkürzen sich alle diese Strahlen mit einem Ruck etwa auf die Hälfte ihrer Länge, indem sie unter Beibehaltung ihrer Form und optischen Orientierung in ein Aggregat feiner Blättchen der

festen stärker doppeltbrechenden Modifikation übergehen. Beim Erwärmen strecken sie sich ebenso plötzlich wieder auf die frühere Länge aus. Durch wiederholtes Abkühlen und Erwärmen kann man sie beliebig oft sich zusammenziehen und wieder ausrecken lassen. Selbst halbisotrope Schichten, die durch Ausbreitung auf der Glasoberfläche entstanden sind, zeigen derartige ruckweise Formänderungen, die sich beliebig oft wiederholen lassen.

Besonders vollkommen werden die Myelinformen, falls der geschmolzenen Masse noch etwas Cholesterin beigemischt wird. In solchen flüssigen Mischkrystallen oder auf denselben bilden sich dann denselben parallel bzw. angelagerte feste Kryställchen. Kugelige flüssige Krystalle zeigen eine radiale Streifung, die bei der Erstarrung plötzlich in eine zum Mittelpunkt konzentrische übergeht. Sehr auffällig ist die Schraffierung, die sich bei grösseren zusammenhängenden flüssig-krystallinischen Massen beim Übergang in die feste Modifikation einstellt. Beim Erwärmen verschwindet sie wieder und macht einer dazu senkrechten Schraffierung Platz.

Setzt man dem Wasser, in welchem man Phrenosinkryställchen aufquellen lässt, Methylenblau zu, aber in so geringer Menge, dass es nur schwach blau gefärbt erscheint, so färben sich die Myelinformen intensiv blau (wahrscheinlich durch Bildung einer chemischen Verbindung, denn bei stärkerem Farbstoffzusatz wird die Bildung der Myelinformen stark beeinträchtigt oder fast unmöglich gemacht). Tritt beim Abkühlen die ruckweise Schrumpfung (d. h. Erstarrung) ein, so verwandelt sich die blaue Farbe ebenso plötzlich in rötlich-violett. Erwärmt man, so geht bei der Rückumwandlung in die flüssig-krystallinische Form die rotviolette Farbe wieder sprungweise in die blaue über, was verständlich erscheint, insofern die Verwandlung mit einer Änderung der Moleküle verbunden ist. Die Umwandlungstemperatur wird allerdings durch die Färbung nicht merklich geändert, so dass die chemische Bindung der Farbstoffmoleküle nur eine sehr lockere sein kann.

Neben diesen Myelinformen treten, wie auch aus Fig. 569 zu ersehen ist, noch weit blassere und weichere kaum merklich doppelbrechende auf, die sich nur wenig färben. Dieselben bestehen augenscheinlich aus einem wasserreicheren Hydrat des Phrenosins.

Wie auf S. 481 dargelegt, können die Myelinformen auch hohl sein. Sie wachsen dann in gleicher Weise, wenn sie, statt geschlossen, am einen Ende offen sind. Ein derartiger nur am einen Ende geschlossener, am anderen Ende offener Schlauch wirkt beim Wachstum wie eine sog. Teleskoppumpe[1]). In gleicher Weise, wie eine solche beim Ausziehen Luft einsaugt, saugt der wachsende Myelinschlauch (Fig. 570a) Wasser ein, weil er durch

[1] O. Lehmann, Ann. d. Phys. 44. 969. 1914.

Quellung (d. h. durch Aufnahme von Wassermolekülen in lockerer chemischer Bindung) sich gewissermassen ebenfalls teleskopisch verlängert.

Findet plötzliche Verkürzung statt (wie bei Abkühlung der Phrenosin-Myelinformen unter die Erstarrungstemperatur), so wird plötzlich eine entsprechende Quantität Wasser ausgestossen (Fig. 570b). Verlängert sich das Gebilde wieder (beim Erwärmen über die Erstarrungstemperatur), so wird aufs neue Wasser eingesogen. Hierdurch erklären sich die merkwürdigen Phänomene, dass mehrere Myelingebilde ineinandergeschachtelt sein können und dass bei der Verkürzung einzelne davon ausgestossen, bei der abermaligen Verlängerung wieder hineingesogen werden. Fig. 571 zeigt absonderliche Formen solcher Art.

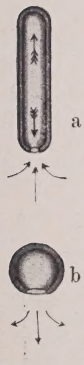


Fig. 570.

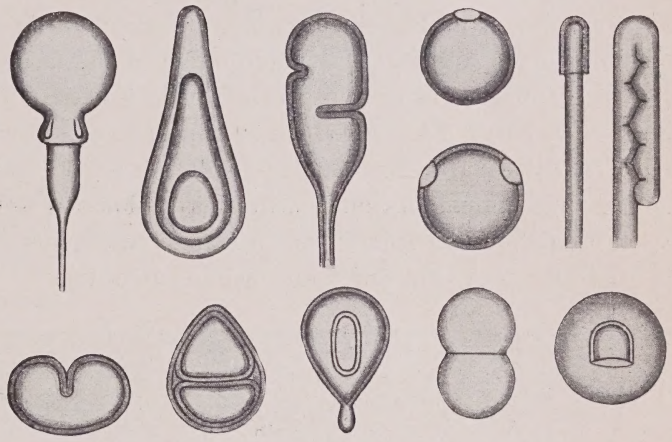


Fig. 571.

Das Kerasin verhält sich beim Erhitzen im trockenen Zustande ganz ähnlich wie das Phrenosin. Es geht bei bestimmter Temperatur plötzlich in eine flüssig-krystallinische Modifikation über und diese verwandelt sich bei weiterer Erhitzung in isotrope Schmelze. Dabei scheint teilweise chemische Veränderung einzutreten, denn beim Abkühlen erstarrt diese glasig. Sowohl die ursprüngliche krystallinische, wie die glasig erstarrte amorphe Substanz quellen im Wasser erhitzt unter Bildung von Myelinformen stark auf. Im Gegensatz zu denjenigen des Phrenosins haben diese aber kaum grösseren Brechungsindex als das Wasser, erscheinen deshalb blass und schwer sichtbar. Von einer Doppelbrechung ist, falls sie nicht besonders dick sind, nichts zu bemerken. Ihre Konsistenz ist schleimartig, häufig erscheinen sie geschichtet, ähnlich wie Stärkekörner, an deren Verhalten auch der Quellungsvorgang erinnert. Mit Methylenblau färben sie sich nur schwach und ihre Grösse wird durch die Farbstoffaufnahme stark reduziert, bei steigender Menge entstehen sie schliesslich überhaupt nicht mehr.

Bei stärkerer Erhitzung von Körnchen der krystallisierten Substanz in Wasser bis zum Übergang in die flüssig-krystallinische Modifikation bilden

sich auch deutlich doppeltbrechende, leichter färbbare Myelinformen, an welche sich dann die blassen, stark wasserhaltigen zuweilen regelmässig orientiert ansetzen. Beim Abkühlen erstarren beide Arten Myelinformen plötzlich wie die des Phrenosins unter Kontraktion, aber Erhaltung ihrer optischen Orientierung und schwacher Zunahme der sehr geringen Doppelbrechung. Beim Wiedererwärmen strecken sie sich ebenso plötzlich wieder zur früheren Grösse aus. Die Gestalt kann dabei die frühere oder eine andere werden. Die bei der Erstarrung infolge der Bildung fester Blättchen eingetretene Trübung verschwindet wieder. Diese Blättchen sind nicht starr, sondern weich plastisch.

Mit Lecithin und Ammoniumoleathydrat bildet das flüssig-krystallinische Kerasin ebenso wie das Phrenosin gleichgestaltete flüssige Mischkrystalle in allen Verhältnissen. Dieselben zerfliessen leicht durch Adsorption des Glases zu halbisotropen Schichten. Kugelförmige Myelinformen solcher Mischungen erhalten, ganz wie die des Phrenosins, beim Erstarren eine konzentrische Schraffierung, bei Wiederverflüssigung verwandelt sich dieselbe in eine radiale. Analoges gilt für anders geformte Massen. Beim Strömen zusammenhängender schraffierter Massen zeigt sich an einzelnen Stellen besondere Leichtflüssigkeit infolge erzwungener Homöotropie. Dort ist die Streifung senkrecht zur Verschiebungsrichtung.

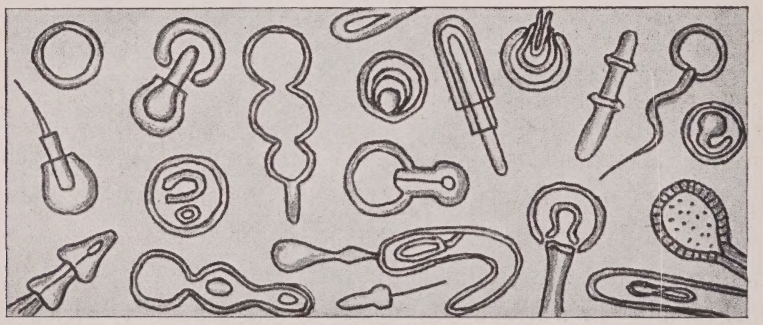


Fig. 572.

Protagon scheint vorwiegend Kerasin zu enthalten[1]). Die Myelinformen trüben sich beim Erstarren anscheinend auch infolge Ausscheidung von Wasser. Sie sind häufig geschichtet und manchmal stecken mehrere zwiebelhautartig ineinander (Fig. 572). Beim Erstarren und Verflüssigen können sich diese ineinandergeschachtelten, an einer Seite offenen Gebilde gegeneinander verschieben, ja es können einzelne ausgestossen und bei der Rückumwandlung wieder eingesogen werden, wie schon oben S. 501 bemerkt.

Die Formen, die sich zu langen, sehr dünnen Fäden ausziehen, können vielfach an Protoplasmagebilde erinnern, um so mehr als sie meist

[1]) Wenigstens das von E. Merck zu beziehende. — Ein mir von Hrn. O. Rosenheim gesandtes „künstliches Protagon" enthielt vorwiegend Phrenosin.

keine Doppelbrechung zeigen[1]). Es sind aber lediglich Kohäsion und molekulare Richtkraft, welche Struktur und Form aufrecht erhalten, nicht eine einschliessende feste Membran. Die Änderung ihres Gleichgewichts mit der thermischen Bewegung infolge von Temperaturänderung ist immer stetig, sofern nicht plötzliche Änderung der Moleküle eintritt.

Nach M. Ed. Huth[2]) tritt der Paracyanbenzalaminozimtsäure-akt-äthylester beim Erkalten der isotropen Schmelze zuerst in „Würmern" auf, diese lagern sich aber schnell in „Stäbchen" um. Vielleicht handelt es sich hierbei um eine den besprochenen verwandte Erscheinung.

Schluss.

In der Einleitung wurde ausgeführt, wie fremdartig dem Physiker alle Wachstums- und Bewegungsvorgänge bei Organismen erscheinen, da sie sich nicht auf bekannte physikalische Vorgänge zurückführen lassen, insofern sie die Tätigkeit innerer (molekularer) Kräfte voraussetzen, welche von der Richtung abhängig sind; dass sogar der Vergleich mit den Vorgängen bei der Krystallisation, welcher insbesondere von E. Haeckel in seiner „Generellen Morphologie" (1866) und in seinen „Lebenswundern" (1904) herangezogen wurde, auf grösste Schwierigkeiten stösst. Die Auffindung der flüssigen Krystalle hat diese Schwierigkeiten im wesentlichen beseitigt. Jedenfalls ist es nun möglich, den weichen organisierten Stoffen Anisotropie zuzuschreiben, welche als Grundlage der Differenzierung in verschiedenartige Organe betrachtet werden kann, ohne Beiziehung der Entelechie (S. 257), die sonst unvermeidlich ist, da bei isotropen amorphen Kolloiden keine Richtung sich vor der anderen auszeichnet. Es hat sich ferner ergeben, dass bei den flüssigen Krystallen bewegende und gestaltende Kräfte auftreten, die aus dem Innern wirken wie bei Organismen und, speziell bei Umwandlung und Quellung schleimig- und zähflüssiger Krystalle, direkten Umsatz von chemischer Energie in Bewegungsenergie bewirken, was durch andere physikalische Kräfte (abgesehen von elektrischen) nicht möglich ist.

Gebilde, wie sie durch Quellung flüssiger Krystalle z. B. von Phrenosin (S. 502) erhalten werden, erinnern in mancher Hinsicht an ähnliche Gestaltungen bei den Organismen, welche Analogie noch besonders dadurch an Wert gewinnt, dass weder bezüglich der Kraftwirkung noch bezüglich des Wachsens Analogien zu anderen Erscheinungen im Gebiet der Physik bestehen. Der Umstand, dass die Myelinformen im allgemeinen starke Doppelbrechung zeigen, bedingt keinen wesentlichen Unterschied, denn die Doppelbrechung

[1]) Daraus folgt nicht etwa, dass sie dem regulären System angehören. Die Doppelbrechung kann so schwach sein, dass sie nur in sehr dicker Schicht erkennbar ist. Man kann aber aus der Tatsache den Schluss ziehen, dass in Organismen auftretende ähnliche Bildungen, welche keine Doppelbrechung zeigen, sehr wohl flüssig-krystallinischer Natur sein können.

[2]) M. Ed. Huth, Dissert. Halle a. S. 1909.

der stark gequollenen Myelinformen des Phrenosins ist so gering, dass sie bei den praktisch vorkommenden Dicken überhaupt nicht zu bemerken ist. Die nähere Untersuchung der Quellung flüssiger Mischkrystalle dürfte weitere Analogien ergeben. Es kommt hinzu, dass neueren Untersuchungen zufolge gerade diese flüssig-krystallinischen Stoffe in Organismen eine sehr grosse Rolle spielen, die noch wichtiger zu sein scheint als die von Eiweiss und anderen Kolloidsubstanzen[1]).

Weiter treten mancherlei Ähnlichkeiten auf wie Impfwirkung durch Keime, Aufzehrungsvorgänge, Regenerations- und Transplantationsmöglichkeiten, spontane Homöotropie, d. h. selbsttätige Wiederherstellung der gestörten Struktur, Kopulation und Selbstteilung, Wachstum durch Intussuszeption, Assimilation und Dissimilation (Diffusion und Selbstreinigung), Vergiftungserscheinungen durch fremde Zusätze, beschränkte Maximalgrösse der Individuen, Mischkrystallbildung analog der Kreuzung, Polymorphie entsprechend dem Generationswechsel usw.[2]).

Dass die Formen flüssiger Krystalle abweichen von denjenigen der bekannten Lebewesen, kann seinen Grund darin haben, dass letztere aus anderen Stoffen bestehen. Man wird die Untersuchungen vor allem ausdehnen müssen auf flüssige Krystalle solcher Stoffe, die vorwiegend in Organismen zu finden sind, besonders optisch aktiver, deren künstliche Herstellung bisher nicht gelungen ist, die nur bei der Lebenstätigkeit entstehen. Nekrobiose und latentes Leben lehren, dass Stoffwechsel und Selbstregulation der Funktionen auch bei Lebewesen nicht immer nachzuweisen sind.

E. Haeckel ist geradezu der Meinung, meine scheinbar lebenden flüssigen Krystalle seien als wirklich lebende aufzufassen. Eine briefliche Mitteilung an mich vom 1. Juli 1917 enthält folgende Stelle: „Ich schreibe auch Ihren flüssigen Krystallen (— wie meinen Moneren! —) eine „Seele“ zu! (— „Psychom“ in der „Gott-Natur“ 1914)“. Man kann gegen diese monistische Auffassung (S. 258) geltend machen, es müsse dann möglich sein aus flüssigen Krystallen höhere Lebewesen künstlich zusammenzustellen, während erfahrungsgemäss Urzeugung unmöglich ist. Indes sind wir auch nicht imstande aus den Zerfallsprodukten des Radiums dieses selbst herzustellen oder den Zerfall irgendwie zu beeinflussen; selbst die Herstellung

[1]) H. Ambronn, K. sächs. Ges. d. Wiss. **42**. 425. 1890; J. Bang, Erg. d. i. Med. u. Kinderheilk. **3**. 447. 1909; L. Aschoff, Beitr. z. patholog. Anatomie u. allg. Pathologie **47**. S. 1. 1909; H. Griesbach, Arch. f. Physiolog. **50**. 503. 1891; R. Kawamura, Die Cholesterinverfettung, Jena, G. Fischer, 1911; G. G. Chalatow, Frankfurter Zeitschr. f. Pathologie **13**. S. 189. 1913; G. F. Göthlin, K. Svenska Vetenskapsakad. **51**. Nr. 1. 1913; W. Lindemann, Lipoide, Hab.-Schr. Halle 1915 und zahlreiche andere Schriften, die man in den eben genannten zitiert findet.

[2]) O. Lehmann, Arch. f. Entwickelungsmechanik **21**. Heft 3. 1906; **26**. Heft 3. 1908 Flüssige Krystalle und die Theorien d. Lebens, Leipzig, 2. Aufl. 1908; J. Frick-O. Lehmann, Physik. Technik, 7. Aufl. **2** (2) 1390. 1659. 1909.

optisch aktiver Stoffe ohne Beiziehung von Organismen bereitet unüberwindliche Schwierigkeiten. Wir können auch nicht Materie aus Energie herstellen, obschon nach neuerer Ansicht die Atome aus elektrischen und magnetischen Kraftfeldern, also aus Energie bestehen sollen (S. 256). In allen diesen Fällen handelt es sich um Erzeugung lebloser Produkte; auch hier gibt es also irreversible Vorgänge. Kein Wunder, dass die durch den Tod bewirkte Aufhebung der Vereinigung der Atomseelen eines Lebewesens nicht rückgängig gemacht werden kann, dass künstliche Herstellung zusammengesetzter Seelen unmöglich ist.

Natürlich können aber die organisierten Stoffe nicht direkt als flüssige Krystalle aufgefasst werden, sie sind im allgemeinen gallertartig, also heterogene Substanzen. Auch feste Krystalle sind aber in der Regel nicht vollkommen homogen, insofern sie Einschlüsse von Mutterlauge enthalten. Es gibt Kalkspatkrystalle, die soviel Quarzsand eingeschlossen enthalten, dass letzterer die Hauptmasse zu bilden scheint. Das Echinodermenskelett ist nach S. Becker[1]) streckenweise ein einheitlicher Kalkspatkrystall mit vielen zusammenhängenden feinen Poren, so dass nach Ausfüllung der letzteren durch eine durchsichtige Substanz von gleichem Brechungsindex, wie ihn der eine Strahl besitzt, Stücke des Skeletts wie Nikols als gebraucht werden können.

Bei flüssig-krystallinischem Ammoniumoleathydrat, Phrenosin usw. können netzartige Massen von einheitlicher Struktur durch erzwungene Homöotropie (S. 338) entstehen. Ein in einer isotropen Flüssigkeit hervorgebrachter Niederschlag aus kleinen flüssigen Kryställchen könnte sich, wenn diese genügende Zähigkeit besitzen, durch partielles Zusammenfliessen derselben in eine Art Gallerte oder Schaum verwandeln, bestehend aus einem flüssig-krystallinischen Gerüst, dessen Poren mit der isotropen Flüssigkeit ausgefüllt sind. Vielleicht wäre sogar ein derartiges heterogenes Gemenge von zwei oder mehreren krystallinischen Flüssigkeiten ohne isotrope Flüssigkeit möglich (S. 349, Schillerfarben). Das Selbstreinigungsvermögen der flüssigen Krystalle (S. 350) wird allerdings die Entstehung zu hindern suchen und leichter flüssige „krystallinische Kolloide“ dieser Art, wie man sie nennen könnte, würden nur dann dauernden Bestand haben, wenn sie als flüssige Schicht- oder Mischkrystalle aufgefasst werden könnten.

G. Quincke[2]) beschreibt Niederschlagsmembranen von kohlensaurem Kalk, welche Doppelbrechung und ganz ähnliches Verhalten wie flüssig-krystallinische Lamellen zeigen, aber porös sind, insofern sie isotrope Flüssigkeiten hindurchdringen lassen. Vielleicht handelt es sich dabei um gallertartige Aggregate wirklicher flüssiger Krystalle[3]).

---

[1]) S. Becker, Zoologischer Anzeiger **44**. 122. 1914.

[2]) G. Quincke, Ann. d. Phys. **7**. 679. 1901; **9**. 21. 824. 995. 1902; **10**. 676; **11**. 483. 1903; **14**. 849. 1904; **26**. 688. 1908.

[3]) Vgl. dagegen P. P. v. Weimarn, Kolloidzeitschr. **3**. Heft 4. 1908.

Zeolithe[1]) und andere Stoffe können Wasser und andere Flüssigkeiten in veränderlichem Verhältnis aufnehmen, ohne ihre Durchsichtigkeit und ihre optische Anisotropie, die nur Änderungen erleidet, zu verlieren. Wahrscheinlich sind auch diese Gebilde im allgemeinen heterogene Massen. Dass sie die Durchsichtigkeit nicht verlieren, erklärt sich in gleicher Weise wie die Durchsichtigkeit des Rubinglases, welches sehr feine Goldpartikelchen enthält[2]) oder die des Hydrophans[3]), welcher von feinen Luftbläschen erfüllt ist.

Auf Grund der Untersuchungen Brewsters[4]), welcher fand, dass gallertartiger Leim durch Dehnung doppelbrechend wird, führten Max Schultze[5]), Valentin[6]) u. a. die Spannungstheorie ein, gemäss welcher die bei organisierten Stoffen wie Baumwollfasern, Zellmembranen usw. beobachtete Doppelbrechung durch Spannungen bedingt sein sollte, während dagegen Ehrenberg[7]), insbesondere bei Stärkekörnern und gewissen Pflanzenschuppen eine Art krystallinischer Struktur annahm, da diese organisierten Stoffe bei Zertrümmerung die Doppelbrechung unverändert behalten, was in Widerspruch zur Annahme steht, sie sei durch Spannungen hervorgerufen, welche beim Zerbrechen verschwinden müssten. E. Brücke[8]) nahm in den quergestreiften Muskeln kleinste feste krystallinische Teilchen — die Disdiaklasten — an. C. Nägeli[9]) betrachtete ähnlich die Stärkekörner als Aggregate wasserundurchdringlicher „Micellen“ mit zwischengelagertem Wasser[10]).

Sind die Micellen regellos angeordnet, so müsste das gallertartige Aggregat im Grunde im natürlichen Licht Trübung, zwischen gekreuzten Nikols Aggregatpolarisation zeigen. Bei hinreichender Kleinheit der Micellen kann aber

---

[1]) E. Mallard, Bull. soc. min. **5**. 255. 1882; W. Klein, Zeitschr. f. Kryst. **9**. 38. 1884; F. Rinne, N. Jahrb. f. Min. **2**. 17. 1887; v. Buxhövden u. G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**. Heft 4. 1897; G. Tammann, Wied. Ann. **63**. 16. 1897; E. Löwenstein, Zeitschr. anorg. Chem. **63**. 69. 1909; F. Grandjean, Compt. rend. **149**. 866. 1909; W. Mecklenburg, Naturw. Wochensch. **16**. 441. 1912; F. Rinne, Fortschr. d. Min. **3**. 159. 1913.

[2]) R. Szigmondy, Zeitschr. f. phys. Chem. **56**. 80. 1906.

[3]) O. Bütschli, Verh. d. nat.-med. Ver. Heidelberg **6**. Heft 4. 1900; J. M. van Bemmelen, Zeitschr. anorg. Chem. **62**. 22. 1909; P. P. v. Weimarn, Grundzüge d. Dispersoidchemie, Dresden 1911.

[4]) D. Brewster, Phil. Trans. **1**. 156. 311. 1816.

[5]) M. Schultze, Verh. d. nat. Ver. d. pr. Rheinl.-Westf. **20**. 1863.

[6]) G. Valentin, Die Untersuchung der Pflanzen- und Tiergewebe im polarisierten Lichte, Leipzig 1861.

[7]) Ehrenberg, Verh. d. Kg. Akad. Berlin 1849.

[8]) E. Brücke, Denkschr. d. Wien. Akad. **15**. 1858.

[9]) C. Nägeli, Die Stärkekörner, Zürich 1858; Theorie der Gärung, München 1879; Nägeli u. Schwendener, Das Mikroskop, 2. Aufl., Leipzig 1877. Vgl. auch T. M. van Bemmelen, Zeitschr. anorg. Chem. **13**. 234. 298. 1896; P. P. v. Weimarn, Kolloidzeitschr. **2**. 370. 1908.

[10]) W. Pfeffer, Osmot. Unters. 1877. 32, gebrauchte früher den gleichbedeutenden Ausdruck „Tagmen“ (vgl. Pflanzenphysiologie I. 65. 1897); Th. Engelmann, Berl. Akad. **39**. 716. 1906 bezeichnete quellungsfähige Molekülkomplexe als „Inotagmen“.

beides ausbleiben, die Gallerten können völlig amorph und homogen erscheinen.

Durch elastische und noch mehr durch plastische Deformation könnte aber dann in mehr oder minder vollkommenem Masse Parallelrichtung dieser Teilchen eintreten und so künstliche Doppelbrechung hervorgebracht werden[1]).

Sehr eingehende Untersuchungen hierüber sind von H. Ambronn[2]) ausgeführt worden.

Nach Hans Ambronn[3]) ändert sich die Doppelbrechung von Baumwolle durch Nitrieren durchaus, beim Denitrieren stellt sie sich aber vollkommen wieder her, ganz so wie die der Zeolithe bei Aufnahme oder Abgabe von Wasser oder die von Eisenchlorür, Kobaltchlorür[4]) usw., wobei die wasserreichen Kryställchen, die sich bei Wasseraufnahme bilden, regelmässig orientiert auftreten gegen die wasserärmeren und letztere bei der Wasserentziehung wieder genau in der früheren Orientierung auftreten.

Dementsprechend beobachtete ich bei der Bildung flüssiger Krystalle aus einem Gemisch von 39 Teilen Cholesterylkaprinat und 1 Teil Paraazoanisol, welches doppelbrechende Baumwollfäserchen enthielt, dass letztere als Krystallisationskerne dienten, wie wenn sie aus parallel gerichteten kleinen Kryställchen (Micellen) beständen, die orientierend auf die flüssigen Krystalle einzuwirken vermögen[5]). Vielleicht beruht die „Anschmiegung" flüssiger Krystalle an polierte Glasflächen auf ähnlicher Ursache, da beim Polieren eine Parallelrichtung der Glasmoleküle eintritt[6]).

Auch bei scheinbar homogenen Flüssigkeiten ist im Fall heftiger Strömung oder bei Einwirkung elektrischer oder magnetischer Kräfte sog. akzidentelle Doppelbrechung beobachtet worden[7]), die man vergebens durch Spannungen zu erklären versucht hat, deren Deutung durch Parallelrichtung anisotroper Moleküle dagegen sehr nahe liegt.

---

[1]) Auch kann Lamellenpolarisation wie bei Glassätzen (Ch. Rouget, Journ. d. l. physiol. de l'homme et des animaux **5**. 247. 1862) oder Gitterpolarisation wie bei Beugungsgittern oder Diatomeenschalen (M. Schultze, Verh. d. nat. Ver. d. pr. Rheinl. u. Westf. **26**. 1863; O. Wiener, Phys. Zeitsch. **5**. 332. 1904 u. Abh. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **32**. 1912. Nr. 6; Ber. d. Sächs. G. d. Wiss. **61**. 113. 1909; F. Braun, Ann. d. Phys. **16**. 278. 1905) eintreten, welche beide verschwinden, wenn der betr. Körper in ein Medium von gleichem Brechungsindex eingelegt wird. (Vgl. auch S. 350, Anm. 3.)

[2]) H. Ambronn, Wied. Ann. **34**. 340. 1880; Ber. d. d. Botan. Ges. **6**. 226. 1882; **7**. 103. 1889; **8**. 425. 1890; Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 1891. 1895. 1896. 1898; Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **32**. 43. 1915; Kolloidzeitschr. **20**. 185. 1917. Siehe ferner Hans Ambronn, Dissert. Jena 1914 u. O. Lehmann, Ann. d. Phys. **50**. 596. 1916.

[3]) Hans Ambronn, Kolloidzeitschr. **13**. 200. 1913.

[4]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1**. 97. 1877; Molekularphysik **1**. 667. 1888.

[5]) O. Lehmann, Phys. Zeitschr. **11**. 582 Anm. 4. 1910.

[6]) Derselbe, Ann. d. Phys. **50**. 592. 1916.

[7]) A. Kundt, Wied. Ann. **13**. 129. 1881; G. de Metz, „Scientia" Nr. 26. Paris 1906 u. a

Jedenfalls lehrt die Existenz stark doppelbrechender tropfbar-flüssiger Krystalle, deren Doppelbrechung ohne Einwirkung irgend welcher äusserer Kräfte dauernd dieselbe bleibt, dass die Doppelbrechung eine Eigenschaft der Moleküle ist, nicht wie die alte Identitätstheorie annahm, eine Folge ihrer Anordnung allein oder von Spannungen.

Nach v. Ebner[1]) (a. a. O.) sind alle embryonalen Gewebeanlagen einfach brechend, sobald aber durch besondere Differenzierungsvorgänge aus dem Protoplasma formbeständige Strukturen auftreten, zeigt sich Doppelbrechung. Besonders auffällige Doppelbrechung zeigen Nerven und Muskeln. Die Annahme, die bei belebten Stoffen auftretende Doppelbrechung habe einen völlig anderen Grund als die bei leblosen, ist durchaus unwahrscheinlich.

Bis zu gewissem Grade lässt sich die Struktur einer aus kleinen Partikelchen zusammengesetzten Masse nach dem Tyndall-Effekt beurteilen, d. h. nach dem Licht, welches seitlich von einem die Masse durchdringenden Lichtstrahl ausgeht und dadurch zustande kommt, dass durch die elektrische Kraft des Strahls in den Teilchen eine andere Polarisation hervorgebracht wird als dort vorhanden sein würde ohne die Teilchen[2]).

Die in neuester Zeit von P. Debye und P. Scherrer[3]) auch auf amorphe feste Körper und isotrope Flüssigkeiten mit Erfolg angewandte Methode der Untersuchung der Molekularstruktur mit Hilfe von Röntgenstrahlen wird vielleicht geeignet sein auch über die Molekularstruktur der organisierten Stoffe mehr Licht zu verbreiten, sowie über die der flüssigen Krystalle. Weiter mag die ultramikroskopische Forschung geeignet sein noch mehr über die molekulare Beschaffenheit der organisierten Stoffe zu erfahren.

Ganz unabhängig von solcher näherer Kenntnis der Molekularkonstitution wird man aber imstande sein, durch direkten Vergleich der bei flüssigen und plastischen Krystallen beobachteten Erscheinungen mit Vorgängen wie sie sich bei belebter Materie abspielen, weiteres beizutragen zur Lösung des zu Anfang aufgestellten Problems, inwieweit die letzteren Vorgänge als rein physikalische und chemische aufgefasst werden müssen.

Tropfbar-flüssige Krystalle kommen als Bestandteile von Organismen sicher nicht in Betracht, sondern nur schleimig- oder zähflüssige; aber das genauere Studium der molekularen Struktur und der Wirkungsweise der molekularen Richtkräfte bei ersteren ist geeignet, auch Aufschluss über die gleichen

---

[1]) Vgl. auch J. Frick-O. Lehmann, Physik. Technik. 7. Aufl. 2. (2). 1390. 1659. 1909.

[2]) Rayleigh, Phil. Mag. (4). 41. 107. 274. 447. 1871; (5). 12. 81. 1881; 47. 375. 1899; G. Mie, Ann. d. Phys. 25. 377. 1908; Gans und Happel, ibid. 29. 279. 1909; H. Diesselhorst und H. Freundlich, Physik. Zeitschr. 17. 117. 1916.

[3]) P. Debye und P. Scherrer, Gött. Nachr. 1916; Phys. Zeitschr. 17. 277. 1916; 18. 291. 1917.

Probleme bei den weniger beweglichen krystallinischen Stoffen zu geben, denn eine grundsätzliche Verschiedenheit kann, wie schon die Übergänge beweisen, nicht bestehen. Die Raumgitterstruktur, welche die alte Identitätstheorie als einzige stabile anisotrope Anordnung der Moleküle betrachtete[1]), hat heute diese bevorzugte Stellung nur noch für diejenigen, welche die Lehre von den flüssigen Krystallen nicht kennen. Man kann wohl annehmen, dass sich die Moleküle wie blättchenförmige astatische Magnetsysteme verhalten (z. B. wie sechseckige Scheiben, deren Ecken abwechselnd nord- und südmagnetisch sind) und infolgedessen das Bestreben haben sich zu einem Raumgitter zu ordnen, dass aber die thermische Bewegung solche Ordnung nur teilweise zulässt. Die leichtbeweglichen durchsichtigen Krystalltropfen lassen eine ganz besonders gründliche und genaue Erforschung zu (insbesondere unter Beiziehung äusserer Kräfte, wie der richtenden Wirkung des Magnetismus oder angrenzender fester Krystalle), welche bei festen und undurchsichtigen Stoffen auf grösste Schwierigkeiten stösst. Wie zu hoffen, wird es möglich sein, durch weitere Erforschung der flüssigen Krystalle eine zuverlässige Grundlage für die gesamte Molekularmechanik zu schaffen, welche Vorausberechnung der Erscheinungen ermöglicht, wie sie Physik und Chemie anstreben insbesondere auch mit Rücksicht auf die technische Verwertung. Man wird zu diesem Zwecke die Atom- und Molekularmodelle[2]) immerfort abändern müssen, bis sie nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Erklärung der Erscheinungen bei flüssigen Krystallen ermöglichen, was natürlich eine durchaus exakte Beschreibung der Tatsachen zur Voraussetzung hat, also messende Beobachtungen, die allerdings erst dann mit Nutzen durchzuführen sein werden, wenn klar erkannt ist, was Gegenstand der Messungen sein muss. Auch hier hat, wie auf anderen Gebieten, sorgfältige qualitative Untersuchung der quantitativen voranzugehen[3]), wozu das Krystallisationsmikroskop[4]) die besten Dienste leistet.

Anm. Soeben erhalte ich die neueste Schrift von Ernst Haeckel, betitelt: „Krystallseelen, Studien über das anorganische Leben", 1917, Verlag von Alfred Kröner in Leipzig, in welcher die Beziehungen der Lehre von den flüssigen Krystallen zu den Problemen der Biologie vom Standpunkte des Biologen behandelt werden, speziell auf Grund der oben auf S. 258 und 504 besprochenen monistischen Weltauffassung. Dieselbe bietet somit eine Art Ergänzung zu der vorliegenden Schrift, sie enthält namentlich zahlreiche Abbildungen von krystallähnlichen Formen im Reiche der Lebewesen. (Haeckel betrachtet hier die Krystalle als Lebewesen, obschon ihre Atomseelen nicht zu einer Seele vereinigt sind.)

[1]) Siehe die Literatur in A. Johnsen, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **14**. 52. 1917. (Die flüssigen Krystalle sind hier nicht berücksichtigt.)

[2]) Vgl. O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Krystalle 1911. 347.

[3]) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chem. 7. Aufl. 668. 1913.

[4]) Bezugsquellen siehe S. 261. Während des Krieges dürften Instrumente nicht zu erhalten sein wegen Mangels an Rohmaterialien und Arbeitskräften. Einfache billige Instrumente aus Eisen und Zink beabsichtigt das physikalische Institut der Techn. Hochschule in Karlsruhe für den Verkauf herstellen zu lassen, sowie kleine Sammlungen der nötigen Präparate.

162883 Biol. L.

Author Lehmann, Otto

Title Die Lehre von den flüssigen Krystallen...

University of Toronto Library

DO NOT REMOVE THE CARD FROM THIS POCKET

Acme Library Card Pocket
Under Pat. "Ref. Index File"
Made by LIBRARY BUREAU